



FACULTAD DE CIENCIAS  
Departamento de Química-Física Aplicada

# **Estructura y reactividad de catalizadores soportados de Pt en la reacción de desplazamiento de gas de agua.**

MEMORIA

Para aspirar al grado de  
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS



**Inés Dácil González Jiménez**

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica  
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Madrid, 2008

**Inés Dácil González Jiménez**

**Estructura y reactividad de catalizadores  
soportados de Pt en la reacción de  
desplazamiento de gas de agua.**

MEMORIA

Para aspirar al grado de  
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

Dirigida por:

Dr Rufino Navarro Yerga  
Científico titular  
Dr Jose Luis García Fierro  
Profesor de Investigación  
Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC)

Madrid 2008

## **CAPITULO 1. Introducción 2**

<b>1. Aplicación industrial de la reacción de desplazamiento de gas de agua.....</b>	<b>2</b>
1.1. Perspectiva histórica.....	2
1.2. Nuevas perspectivas de uso.....	6
<b>2. Reacción de desplazamiento de gas de agua.....</b>	<b>10</b>
2.1. Aspectos termodinámicos.....	14
2.2. Aspectos cinéticos y mecanísticos.....	17
<b>3. Catalizadores para la reacción de desplazamiento de gas de agua.....</b>	<b>17</b>
3.1. Catalizadores convencionales.....	17
3.1.1. Catalizadores de alta temperatura basados en óxido de hierro.....	17
3.1.2. Catalizadores de media-baja temperatura basados en cobre.....	18
3.2. Nuevas formulaciones.....	19
3.2.1. Catalizadores metal/óxido parcialmente reducible.....	21
3.2.1.1. Catalizadores metálicos soportados en CeO <sub>2</sub> .....	21
3.2.1.2. Catalizadores metálicos soportados en TiO <sub>2</sub> .....	24
3.2.1.3. Catalizadores metálicos soportados sobre ZrO <sub>2</sub> .....	26
3.2.1.4. Catalizadores metálicos soportados sobre α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	27
3.3. Desactivación de catalizadores.....	28
3.3.1. Modificación en la dispersión de la fase metálica.....	28
3.3.2. Modificación de la reducibilidad del soporte.....	29
3.3.3. Adsorción irreversible de intermedios o venenos sobre la fase metálica o el soporte.....	29
<b>4. Bibliografía.....</b>	<b>31</b>

## **CAPITULO 2. Objetivos 41**

## **CAPITULO 3. Técnicas de caracterización y métodos experimentales 45**

<b>1. Técnicas de caracterización fisicoquímica.....</b>	<b>46</b>
1.1. Análisis químico.....	46

1.1.1. Análisis elemental por espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS).....	46
1.2. Caracterización textural.....	49
1.2.1. Isoterma de adsorción de N <sub>2</sub> .....	49
1.3. Caracterización estructural.....	53
1.3.1. Espectroscopia de difracción de Rayos X.....	53
1.3.2. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier.....	56
1.3.3. Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X.....	57
1.3.4. Espectroscopia de adsorción de Rayos X.....	62
1.3.4.1. XANES.....	65
1.3.4.2. EXAFS.....	66
1.3.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	66
1.4. Dispersión metálica.....	67
1.4.1. Quimisorción de hidrógeno.....	67
1.5. Análisis térmicos.....	71
1.5.1. Reducción a temperatura programada (TPR).....	71
<b>2. Estudio de los mecanismos de reacción.....</b>	<b>72</b>
2.1. Estudio de cinética transitoria seguido por espectrometría de masas...	72
2.2. Espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa por transformada de Fourier bajo condiciones de reacción.....	74
<b>3. Medidas de actividad.....</b>	<b>75</b>
3.1. Equipo de reacción.....	75
3.2. Metodología de medida.....	77
3.3. Análisis y tratamiento de datos.....	78
<b>4. Bibliografía.....</b>	<b>79</b>

## **CAPITULO 4. Influencia del método de preparación en la estructura y actividad de catalizadores de pt soportados sobre TiO<sub>2</sub> 81**

<b>1. Introducción.....</b>	<b>82</b>
<b>2. Experimental.....</b>	<b>83</b>
2.1 Preparación de catalizadores.....	83
2.1.1 Impregnación húmeda con mojado previo.....	84
2.1.2 Intercambio Iónico.....	84

2.1.3 Precipitación-depósito.....	85
<b>3. Resultados.....</b>	<b>87</b>
3.1 Caracterización de soportes y catalizadores.....	87
3.1.1 Análisis Químico ICP-AES.....	87
3.1.2 Análisis textural (Isoterma de adsorción de N <sub>2</sub> ).....	88
3.1.3 Difracción de Rayos X (DRX).....	91
3.1.4 Reducción a Temperatura Programada (TPR-MS).....	94
3.1.5 Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) de CO quimisorbido.....	97
3.1.6 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	103
3.1.7 Quimisorción de hidrógeno.....	105
3.2 Actividad de los catalizadores en la reacción de desplazamiento de gas de agua.....	106
<b>4. Discusión.....</b>	<b>109</b>
4.1 Estructura de los catalizadores.....	106
4.2 Relación entre estructura y actividad en los catalizadores.....	112
<b>5. Conclusiones.....</b>	<b>115</b>
<b>6. Bibliografía.....</b>	<b>117</b>

## **CAPITULO 5. Influencia del soporte en estructura y actividad de catalizadores de Pt**

**121**

<b>1. Introducción.....</b>	<b>122</b>
<b>2. Experimental.....</b>	<b>122</b>
2.1 Preparación de soportes y catalizadores.....	122
2.1.1 Soportes.....	122
2.1.2 Catalizadores.....	124
<b>3. Resultados.....</b>	<b>125</b>
3.1 Caracterización físico-química de soportes.....	125
3.1.1 Análisis textural (Isoterma de adsorción de N <sub>2</sub> ).....	125
3.1.2 Difracción de rayos X.....	127
3.1.3 Reducción a temperatura programada (TPR-MS).....	128
3.1.4 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	130
3.2 Caracterización fisicoquímica de catalizadores calcinados.....	132

3.2.1	Análisis textural (Isotherma de adsorción de N <sub>2</sub> ).....	132
3.2.2	Difracción de rayos X (XRD).....	133
3.2.3	Reducibilidad de los catalizadores.....	135
3.2.3.1	Reducción a temperatura programada (TPR-MS).....	135
3.2.3.2	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) de CO quimisorbido.....	137
3.2.3.3	Quimisorción de hidrógeno.....	140
3.2.4	Composición y estado químico (XPS, XANES, EXAFS).....	141
3.2.4.1	Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X.....	141
3.2.4.2	Espectroscopia de absorción de rayos X (XANES, EXAFS).....	143
3.3	Caracterización fisicoquímica de catalizadores reducidos.....	145
3.3.1	Análisis textural (Isotherma de adsorción de N <sub>2</sub> ).....	145
3.3.2	Difracción de rayos X (XRD).....	146
3.3.3	Microscopia electrónica de transmisión.....	148
3.3.4	Composición y estado químico.....	152
3.3.4.1	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.....	152
3.3.4.2	Espectroscopia de absorción de rayos X (XANES).....	153
3.4	Actividad y estructura de los catalizadores en la reacción de desplazamiento de gas de agua.....	156
3.4.1	Caracterización de los catalizadores bajo condiciones de reacción.....	157
3.4.1.1	Espectroscopia de adsorción de rayos X ( <i>in situ</i> XANES).....	157
3.5	Caracterización fisicoquímica de catalizadores usados.....	160
3.5.1	Análisis textural.....	160
3.5.2	Difracción de rayos X.....	162
3.5.3	Microscopia electrónica de transmisión.....	164
<b>4.</b>	<b>Discusión.....</b>	<b>165</b>
4.1	Estructura de catalizadores.....	165
4.2	Relación estructura y actividad de los catalizadores.....	166

<b>5. Conclusiones.....</b>	<b>169</b>
<b>6 .Bibliografía.....</b>	<b>171</b>

## **CAPITULO 6. Influencia del soporte sobre las vías de reacción por las que transcurre la reacción de desplazamiento de gas de agua sobre catalizadores de Pt**

**175**

<b>1. Introducción.....</b>	<b>176</b>
<b>2. Resultados experimentales.....</b>	<b>179</b>
2.1. Estudio de las especies superficiales adsorbidas mediante DRIFTS durante el cambio isotópico $^{12}\text{CO} \rightarrow ^{13}\text{CO}$ en la alimentación.....	180
2.1.1. Estudio de especies superficiales adsorbidas a 473 K.....	180
2.1.2. Estudio de especies superficiales adsorbidas a 573 K.....	186
2.2. Estudio mediante espectrometría de masas de la evolución de productos de reacción durante los cambios isotópicos $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O}$ y $^{12}\text{CO} \rightarrow ^{13}\text{CO}$ en la alimentación.....	192
2.2.1. Evolución de productos de reacción durante el cambio isotópico $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O}$ en la alimentación: estudio de las vías de reacción implicadas en la producción de $\text{H}_2$ .....	193
2.2.1.1. Estudio de las vías de reacción a 473 K.....	194
2.2.1.2. Estudio de las vías de reacción a 573 K.....	200
2.2.2. Evolución de productos de reacción durante el cambio isotópico $^{12}\text{CO} \rightarrow ^{13}\text{CO}$ en la alimentación: estudio de las vías de reacción implicadas en la producción de $\text{CO}_2$ .....	203
2.2.2.1. Estudio de las vías de reacción a 473 K.....	204
2.2.2.2. Estudio de las vías de reacción a 573 K.....	208
<b>3. Discusión.....</b>	<b>211</b>
<b>4. Conclusiones.....</b>	<b>218</b>
<b>5. Bibliografía.....</b>	<b>221</b>

## **CAPITULO 7. Conclusiones**

**227**

## **APENDICE**

**233**

# Introducción

<b>1.</b>	<b><i>Aplicación industrial de la reacción de desplazamiento de gas de agua ..</i></b>	<b>2</b>
1.1.	Perspectiva histórica.....	2
1.2.	Nuevas perspectivas de uso.....	6
<b>2.</b>	<b><i>Reacción de desplazamiento de gas de agua.....</i></b>	<b>10</b>
2.1.	Aspectos termodinámicos.....	10
2.2.	Aspectos cinéticos y mecanísticos.....	14
<b>3.</b>	<b><i>Catalizadores para la reacción de desplazamiento de gas de agua.....</i></b>	<b>17</b>
3.1.	Catalizadores convencionales.....	17
3.2.	Nuevas formulaciones.....	19
3.3.	Desactivación de catalizadores.....	28
<b>4.</b>	<b><i>Bibliografía .....</i></b>	<b>31</b>



# 1. Aplicación industrial de la reacción de desplazamiento de gas de agua

## 1.1. Perspectiva histórica

Para entender el interés de la investigación que se lleva a cabo en esta Memoria es conveniente conocer el contexto general en el que se sitúa el proceso estudiado. La reacción de desplazamiento de gas de agua (o su versión en inglés, water gas shift WGS), es una reacción reversible y ligeramente exotérmica entre monóxido de carbono y vapor de agua que genera, en presencia de catalizadores, hidrógeno y dióxido de carbono como productos de reacción, tal y como se presenta en la reacción 1.1:



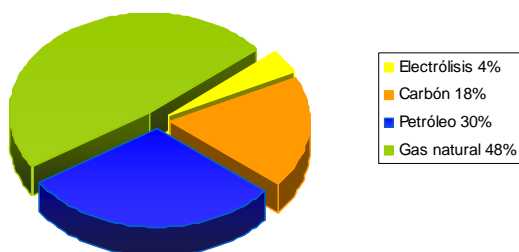
Esta reacción es objeto de numerosos estudios e investigaciones debido a que es una importante etapa en los procesos industriales de producción de hidrógeno destinado a la síntesis de amoníaco y metanol, y para la industria del refino y metalurgia [1]. En los esquemas de producción a gran escala de hidrógeno, la reacción de desplazamiento de gas de agua se utiliza para aumentar la concentración en  $\text{H}_2$  de las corrientes gaseosas producidas en la gasificación de carbón o en el reformado con vapor de hidrocarburos.

El primer uso industrial de esta reacción, a principios del siglo XX, estuvo asociado a la producción de hidrógeno, mediante gasificación de carbón, en la síntesis de amoníaco según el proceso de Haber-Bosch. El primer paso del proceso consistía en la producción de gas de síntesis ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) mediante la reacción de vapor de agua con carbón caliente, siguiendo la reacción 1.2:



La reacción de desplazamiento de gas de agua se utilizaba en una segunda etapa, tras la gasificación de carbón, para aumentar la producción de hidrógeno haciendo reaccionar la elevada concentración de monóxido de carbono de la corriente con agua. En estas primeras aplicaciones industriales, la reacción de desplazamiento de gas de agua se realizaba en una única etapa, a una temperatura comprendida entre 573-723 K, utilizando catalizadores basados en una mezcla de óxidos de hierro y cromo. Este catalizador fue desarrollado por los investigadores de BASF [(EP 21151 (1911), GP 2545571 (1911))] y permanece aún como la formulación base de los sistemas utilizados hoy en día para la reacción de desplazamiento de gas de agua a alta temperatura.

En la actualidad, la mayor parte del hidrógeno no se produce a partir de carbón, sino a partir de gas natural y petróleo (Figura 1) [2].



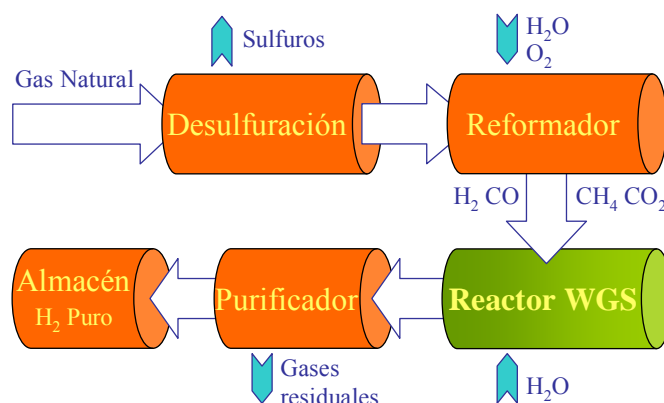
**Figura 1.** *Proporción de las diferentes fuentes para la producción de hidrógeno*

De entre las fuentes de producción de hidrógeno presentadas en la Figura 1, la mayor parte del hidrógeno (aproximadamente el 48%) se obtiene a partir del metano presente en el gas natural mediante procesos de reformado con vapor (reacción 1.3) [3,4]:



En la Figura 2 se muestra un esquema del proceso de obtención de hidrógeno a partir de gas natural. En este proceso, tras la primera etapa de reformado con vapor de metano, se incorpora la reacción de desplazamiento de gas de agua para producir hidrógeno adicional a partir del CO generado en el

reformador (entre el 5 y el 15% en volumen dependiendo de las condiciones de operación).

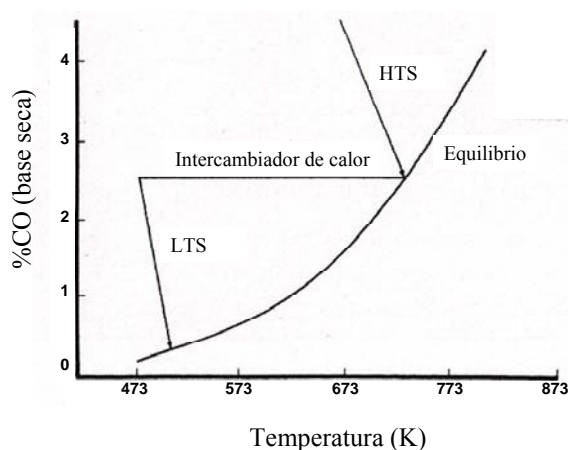


**Figura 2.** Esquema general del proceso de obtención de hidrógeno a partir de gas natural

Antes de los años 60, la configuración de los reactores de la reacción de desplazamiento de gas de agua era muy diferente a la actual (de dos etapas adiabáticas de alta y baja temperatura), utilizándose múltiples reactores con catalizadores basados en la mezcla de óxidos de hierro y cromo, que con la ayuda de intercambiadores de calor entre los reactores eran capaces de descender la concentración de CO a niveles de aproximadamente un 1% en volumen [5]. A partir de los años 60, con el desarrollo de los catalizadores de Cu activos a baja temperatura, los reactores con catalizadores basados en óxidos de Fe y Cr fueron sustituidos por la configuración actual de dos reactores operando a alta y baja temperatura [6]. En las plantas modernas, la reacción de desplazamiento de gas de agua se lleva a cabo (ver apartado 2.1) en dos etapas catalíticas adiabáticas a alta (593-723 K, high-temperature-shift, HTS) y baja temperatura (473-523 K, low-temperature-shift, LTS). Con este tipo de configuración en dos etapas se alcanzan descensos en la concentración de CO muy superiores (hasta el 0.1% en volumen) a los logrados en los años 60 (1% en volumen), tal y como se observa en la Figura 3.

Las unidades industriales de reacción de desplazamiento a alta temperatura (HTS) utilizan un catalizador basado en  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  patentado por Bosch and Wild en 1914, permaneciendo prácticamente inalterada su formulación hasta la

actualidad. En esta etapa, la temperatura del gas a la entrada del reactor se encuentra comprendida entre 583 y 723 K y la velocidad espacial de paso de los gases a través del reactor ( $V_{\text{gas de síntesis-base seca}}/V_{\text{catalizador}}$ ) está situada entre 300 y 4000  $\text{h}^{-1}$ . El contenido de CO en la alimentación depende del origen del gas de síntesis, estando para el caso del metano comprendido entre un 8% para el reformado con vapor y un 45% para la oxidación parcial. Debido al carácter exotérmico de la reacción, la conversión de un 1% de CO en la reacción supone un aumento de 10° en la temperatura del reactor. Para evitar que la temperatura del lecho catalítico aumente por encima de 723 K, es necesario enfriar los lechos con intercambiadores de calor. Tras la unidad de desplazamiento de alta temperatura, la corriente gaseosa tratada posee una concentración de CO alrededor del 3-4 % en volumen y una temperatura comprendida entre 623 y 723 K.



**Figura 3.** Conversión de CO en el equilibrio para reactores en serie WGS de alta (HTS) y baja temperatura (LTS)

La unidad de reacción de desplazamiento a baja temperatura (LTS) utiliza catalizadores basados en  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ . La temperatura de entrada al reactor en esta etapa se encuentra comprendida entre 483 y 513 K y opera con una velocidad espacial de paso de los gases a través del reactor ( $V_{\text{gas de síntesis-base seca}}/V_{\text{catalizador}}$ ) comprendida entre 300 y 4000  $\text{h}^{-1}$ . La temperatura en el interior del reactor no supera 533 K debido a que la mayoría de los catalizadores comerciales de Cu

recristalizan, perdiendo actividad, por encima de dicha temperatura. En esta unidad de desplazamiento a baja temperatura se alcanzan niveles de conversión de CO comprendidos entre el 95 y el 99% que logran descender el contenido en CO hasta valores alrededor del 0.05-0.1% en volumen.

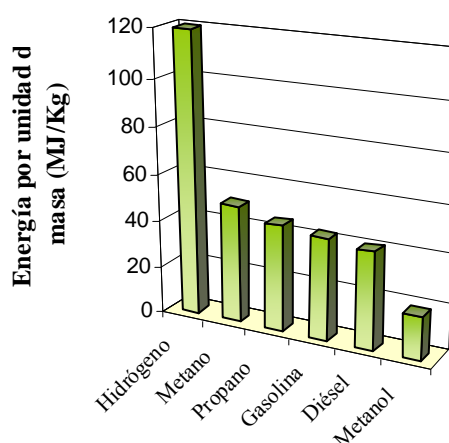
## 1.2. Nuevas perspectivas de uso

En paralelo a la producción industrial de hidrógeno, en los últimos años ha crecido el interés en la producción de hidrógeno a pequeña escala destinado a nuevas aplicaciones creadas dentro del uso de éste como vector energético. Por este motivo, en la última década han aumentado notablemente el número de investigaciones científicas dedicadas al diseño de nuevos catalizadores adaptados a las necesidades que reclama la nueva aplicación.

El interés en el hidrógeno como vector energético está vinculado a la creciente concienciación acerca de los problemas medioambientales y de sostenibilidad que se derivan del actual modelo energético. La combustión de hidrocarburos constituye el principal causante del patente deterioro del medio ambiente, centrado en los aspectos de la calidad del aire, la lluvia ácida y el efecto invernadero [7]. Por otro lado, el desarrollo sostenible exige encontrar sistemas energéticos alternativos que sean capaces de abastecer la creciente demanda energética y que además, sean respetuosos con el medio ambiente. Esto presupone un importante cambio en el actual modelo energético hacia sistemas alternativos, limpios eficientes y sostenibles [8-10]. En este escenario energético de futuro, el hidrógeno usado como vector energético tendrá un papel fundamental debido a su elevada energía por unidad de masa (Figura 4), a las diferentes posibilidades para su generación a partir de recursos renovables y a la facilidad de su conversión en calor o potencia sin emisiones contaminantes [11,12]. Así, la molécula de  $H_2$  en presencia de oxígeno produce agua, con liberación de energía en forma de calor y trabajo mecánico (combustión), o puede convertirse en agua, calor y trabajo eléctrico (pilas de combustible).

Actualmente, la demanda energética mundial, estimada en unos 10.000 millones de toneladas equivalentes de petróleo, se cubre en más de un 87% por combustibles fósiles como el carbón, petróleo y gas natural [13]. Si bien se están realizando importantes avances tecnológicos, la implantación del hidrógeno no es

inmediata y requiere aún dar respuesta a importantes retos tecnológicos, económicos y sociales.



**Figura 4.** *Energía por unidad de masa de diversos combustibles*

La transición desde el sistema energético actual, basado en combustibles fósiles, hacia el escenario energético futuro, basado en hidrógeno y electricidad como vectores energéticos, no se realizará de forma inmediata y en un solo paso, sino que, por el contrario, se realizará de forma progresiva de acuerdo a las siguientes líneas de actuación [14]: (a) mejora de patrones de consumo y eficiencia energética, (b) mitigación de los efectos derivados del uso de combustibles fósiles (separación-secuestro de  $\text{CO}_2$ ), (c) investigación, desarrollo e implementación de tecnologías energéticas libres de carbón y (d) establecimiento de tecnologías basadas en la utilización de hidrógeno y electricidad producidas a partir de fuentes energéticas renovables.

Estudios de prospectiva pronostican para la siguiente década un aumento en la demanda de hidrógeno [15,16] destinado tanto para fines tradicionales (amoníaco, refinería, metalurgia,...), como en las nuevas aplicaciones energéticas (combustión y pilas de combustible) mencionadas anteriormente. El nivel de desarrollo alcanzado en los procesos de origen renovable para la producción de hidrógeno (electrólisis de agua acoplada a paneles fotovoltaicos o molinos de viento, fotólisis del agua, descomposición fotobiológica del agua) no va a permitir

a corto plazo satisfacer esta creciente demanda en la producción de hidrógeno. Esto significa que la demanda de hidrógeno en un futuro cercano sólo podrá ser compensada completamente mediante su producción a partir de combustibles fósiles, tal y como se hace en la actualidad. En este sentido, como se ha mencionado anteriormente, el reformado del gas natural es el método más económico y eficiente, por lo que será la tecnología predominante a corto plazo para la producción masiva de  $H_2$ . No obstante, una etapa intermedia entre los métodos actuales de producción basados en los combustibles fósiles y el objetivo futuro de obtención de hidrógeno a partir de la ruptura limpia y eficiente de la molécula de  $H_2O$ , puede ser una estrategia basada en la aplicación de los métodos de reformado con vapor sobre hidrocarburos de origen renovables. Tales materiales pueden ser derivados de cultivos, residuos agrícolas, biomasa lignocelulósica, etc...

Debido a las grandes infraestructuras físicas y económicas que soporta el actual modelo de combustibles fósiles, las primeras fases en la introducción del vector energético hidrógeno deben centrarse en minimizar el capital asociado a la distribución del hidrógeno. Para ello se deben utilizar sistemas de producción distribuida mediante procesos de producción y acondicionamiento de hidrógeno a partir de hidrocarburos (de origen fósil o renovable) a pequeña escala (Tabla 1).

**Tabla 1.** Comparativa de las capacidades de producción de  $H_2$  para diferentes usos

Tipo de aplicación	Capacidad de producción de $H_2$	Vol. unidad de desplazamiento de gas de agua ( $m^3$ )
Planta amoníaco	1000 T/día	30
Refinería	50 T/día	12
Alimentación pila de combustible estacionaria	75 $Nm^3/h$	0.1
Alimentación pila de combustible móvil	15 $Nm^3/h$	0.02

En este escenario, las aplicaciones de producción de hidrógeno a pequeña escala plantean nuevos y diferentes requerimientos a las unidades de desplazamiento de gas de agua respecto de los desarrollos realizados para el uso industrial (Tabla 2).

**Tabla 2.** *Requerimientos para las unidades de desplazamiento de gas de agua en la aplicación industrial y en la producción a pequeña escala*

Características	Nivel industrial	Pequeña escala
Volumen	no crítico	crítico
Peso	no crítico	crítico
Coste	no crítico	crítico
Tiempo de respuesta	estacionario	crítico
Piroforicidad	importante	importante
Selectividad	importante	crítico
Activación previa	importante	crítico
Tolerancia a la oxidación	importante	crítico
Tolerancia a la condensación	importante	importante

Así, las unidades de desplazamiento de gas de agua utilizadas a nivel industrial se diseñan para la operación en estado estacionario durante meses o años sin interrupción mientras que los sistemas de producción de hidrógeno a pequeña escala van a estar sometidos a numerosos ciclos de arranque y parada donde los catalizadores van a estar sometidos a diferentes atmósferas reductoras u oxidantes y en contacto con agua condensada. También en el caso de los sistemas de producción a pequeña escala, especialmente en aquellos destinados a aplicaciones móviles, los requerimientos de volumen y peso deben ser cumplidos rigurosamente de acuerdo a los estándares de la industria de automoción. Por ello, se hace evidente la necesidad de mejorar el proceso de producción de hidrógeno mediante la reacción de gas de agua desarrollando nuevos catalizadores que sean capaces de operar en las condiciones que exige su aplicación para la producción de hidrógeno a pequeña y media escala, siendo: (a) activos a baja temperatura (373- 573 K): (b) estables al contacto con aire y agua, (c) estables a ciclos de arranque y parada y, (d) sin necesidad de activación o con protocolos sencillos de activación.

Por estas razones, se entiende el renovado interés que ha suscitado en la última década la reacción de desplazamiento de gas de agua, reflejado en el aumento del número de investigaciones y publicaciones científicas, destinado a encontrar catalizadores activos y estables bajo los requerimientos que exigen las



nuevas aplicaciones y además para conocer con exactitud los mecanismos de reacción y desactivación.

## 2. Reacción de desplazamiento de gas de agua

### 2.1. Aspectos termodinámicos

Al ser la reacción de desplazamiento de gas de agua ligeramente exotérmica ( $\Delta H = -41.1$  kJ/mol), el valor de la constante de equilibrio  $K_p$  (Ec. 1.4) descende con el aumento de temperatura de acuerdo a la expresión descrita en la ecuación 1.5:

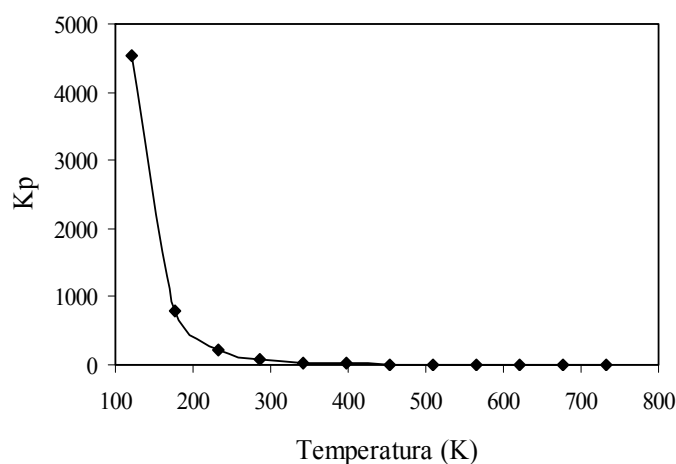
$$K_p = \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{P_{CO} P_{H_2O}} \quad [1.4]$$

$$K_p = \exp[(4577.8 K / T) - 4.33] \quad [1.5]$$

La Figura 5 representa gráficamente la variación de la constante de equilibrio con la temperatura de acuerdo a la ecuación 1.5. En la figura se observa el importante incremento en el valor de la constante de equilibrio con el descenso de temperatura, que aumenta casi 80 veces cuando la temperatura disminuye de 873 a 473 K [17].

Por esta razón, para aumentar la producción de hidrógeno y reducir el contenido en CO, es deseable llevar a cabo la reacción de desplazamiento de gas de agua a bajas temperaturas. Sin embargo desde el punto de vista cinético, la operación a bajas temperaturas se encuentra poco favorecida. Por ello, para conseguir en la reacción altas conversiones, a nivel industrial se suele operar con dos reactores adiabáticos en serie que operan a diferente temperatura. Con el reactor de alta temperatura (high-temperature-shift, HTS) que opera entre 583-723 K, se aprovecha la cinética favoreciendo un menor volumen de reactor mientras

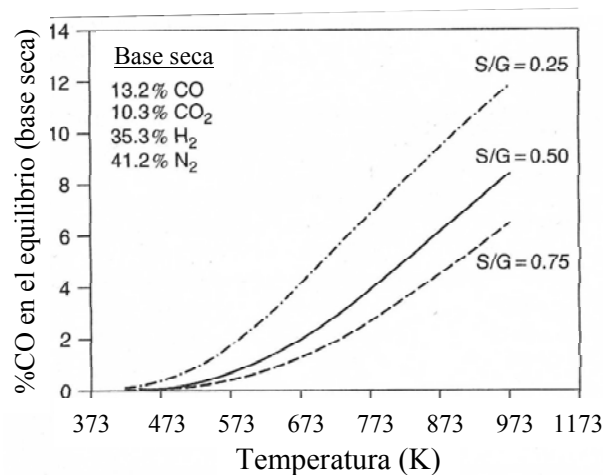
que con el reactor de baja temperatura (low-temperature-shift, LTS), que opera entre 483-513 K, se aprovecha para alcanzar una alta conversión termodinámica. Debido a la naturaleza exotérmica de la reacción hay que evitar sobrecalentamientos, por ello es necesario enfriar la corriente entre ambos reactores con intercambiadores de calor.



**Figura 5.** Variación de la constante de equilibrio de la reacción de desplazamiento de gas de agua con la temperatura

La composición  $H_2/H_2O/CO_2/CO$  de la corriente gaseosa a tratar con la reacción de desplazamiento de gas de agua ejerce una gran influencia en el grado de conversión de CO alcanzable. El efecto de la concentración de agua y la temperatura sobre la concentración máxima de CO alcanzable tras la reacción de desplazamiento de gas de agua se muestra en la Figura 6 [18].

Los datos representados en la Figura 6 se han calculado para el tratamiento de una alimentación gaseosa representativa de las generadas en el reformado autotérmico de hidrocarburos (Tabla 3). Desde el punto de vista termodinámico, el aumento en la relación molar  $H_2O/CO$  en la alimentación (S/G en Figura 6) produce un descenso en la concentración de CO alcanzable en el equilibrio tras la reacción de desplazamiento de gas de agua.



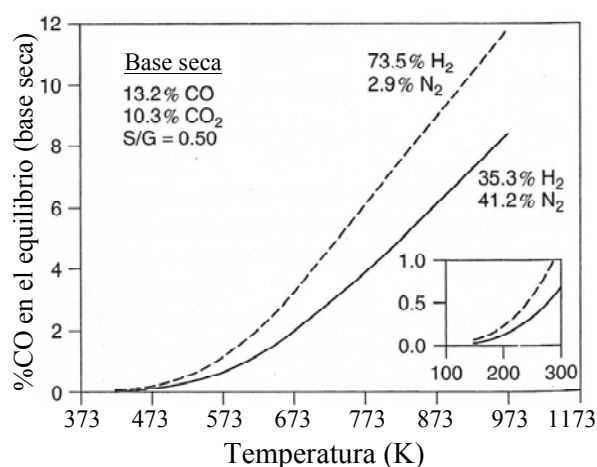
**Figura 6.** Efecto de la concentración de H<sub>2</sub>O en la alimentación en el valor de concentración de CO en el equilibrio

**Tabla 3.** Composición típica de la corriente gaseosa tras el reformado autotérmico de hidrocarburos

gas	% volumen
CO	9
CO <sub>2</sub>	7
H <sub>2</sub>	24
N <sub>2</sub>	28
H <sub>2</sub> O	32

De modo análogo, el valor de la relación molar H<sub>2</sub>/CO presente en la alimentación influye en el grado de conversión de equilibrio de CO alcanzado mediante la reacción de desplazamiento. Como se muestra en la Figura 7, una baja relación molar H<sub>2</sub>/CO en el gas de alimentación favorece un mayor grado de conversión de CO en el equilibrio. El efecto de la concentración de hidrógeno no es tan importante como la variación S/G, pero ha de ser tomada en cuenta si se quiere maximizar la eficiencia y minimizar el volumen del reactor WGS. La composición del gas de síntesis a tratar mediante la reacción de desplazamiento de gas de agua

depende del método de reformado que se utilice. Así, el reformado autotérmico produce un gas de síntesis con menor concentración de hidrógeno, debido a la dilución con nitrógeno, si se compara con el obtenido por reformado con vapor. Por esta razón, la menor concentración de hidrógeno obtenida mediante el reformado autotérmico favorece la conversión en el equilibrio WGS respecto al gas de reformado obtenido mediante reformado con vapor.



**Figura 7.** Efecto de la concentración de  $H_2$  en la alimentación en el valor de concentración de CO en el equilibrio

Teniendo en cuenta que la reacción de desplazamiento de gas de agua es una reacción equimolar, el efecto de la presión es mínimo teniendo en cuenta el rango de presiones en las que puede trabajar el reformador. Tal y como se observa en la Tabla 4 el aumento de la presión de 3 a 30 atm no produce cambios relevantes en la conversión de CO.

De acuerdo a los aspectos termodinámicos analizados anteriormente, la conversión de CO será máxima trabajando a bajas temperaturas y elevadas relaciones  $H_2O/CO$ . Sin embargo, una elevada relación  $H_2O/CO$  conlleva un importante aumento del consumo energético total del proceso, al hacerse necesario calentar un mayor volumen de agua. A efectos prácticos, la selección de la relación  $H_2O/CO$  se fija en la unidad de reformado primario del hidrocarburo para

garantizar la ausencia de formación de carbón en esta etapa. Las relaciones  $H_2O$ /hidrocarburo utilizadas en la unidad de reformado primario hacen que la relación  $H_2O/CO$  que llega a la unidad de desplazamiento de gas de agua sea superior a la estequiométrica (entre 2 y 3 veces la estequiométrica).

**Tabla 4.** *Efecto de la presión en la concentración de CO en el equilibrio (alimentación base seca: 13.2% CO, 10.3% CO<sub>2</sub>, 35.3% H<sub>2</sub>, 41.2% N<sub>2</sub>, S/G = 0.5)*

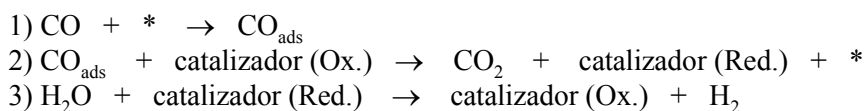
Temperatura (K)	P = 3 atm (%CO)	P = 30 atm (%CO)	P = 300 atm (%CO)
473	0.12	0.12	0.07
573	0.68	0.35	0.48
673	1.98	1.94	1.61
773	3.93	3.88	3.46
873	6.15	6.10	5.68
973	8.38	8.34	7.95

## 2.2. Aspectos cinéticos y mecanísticos

Como hemos visto, la reacción de desplazamiento de gas de agua se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 473 y 723 K y en presencia de un catalizador. El mecanismo por el que transcurre la reacción va a depender fundamentalmente del tipo de catalizador empleado, tema que se tratará más extensamente en el apartado 3 de esta Introducción. A pesar de la aparente sencillez de la reacción global, el mecanismo de la reacción de desplazamiento involucra una serie de intermedios complejos que a fecha de hoy, y a pesar del volumen de publicaciones sobre el tema, no se conoce de forma precisa. Después de más de un siglo de investigaciones para tratar de clarificar el mecanismo operativo en la reacción de desplazamiento de gas de agua, los progresos alcanzados han sido limitados. A continuación se describen brevemente los dos mecanismos más ampliamente aceptados en bibliografía (regenerativo y asociativo), en el capítulo 5, dedicado al estudio mecanístico de la reacción, se contemplarán las nuevas rutas propuestas recientemente:

1) Mecanismo redox (o regenerativo):

Este mecanismo fue originalmente descrito por Temkin et al. [19,20]. Esta propuesta de mecanismo plantea el cambio cíclico del estado de oxidación del catalizador por la acción de los reactivos CO y H<sub>2</sub>O. Según este mecanismo, el CO reacciona con un oxígeno superficial del catalizador para formar CO<sub>2</sub>. Tras esta etapa de reducción, el agua reacciona sobre el catalizador reducido, produciendo hidrógeno y regenerando las vacantes de oxígeno en la superficie del catalizador. En la Figura 8 se presenta un esquema de las etapas incluidas en la reacción de acuerdo al mecanismo regenerativo:

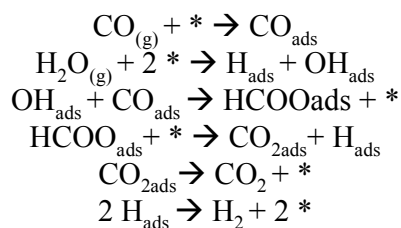


**Figura 8.** Esquema representativo del mecanismo redox (o regenerativo) de reacción

Teniendo en cuenta este esquema de reacción, la superficie del catalizador debe ser reducible/oxidable cíclicamente a la temperatura de reacción. En este sentido, el mecanismo ha sido propuesto para catalizadores de naturaleza reducible como Cu/ZnO [21,22], Fe-Cr [21] y aquellos soportados en CeO<sub>2</sub> o TiO<sub>2</sub>.

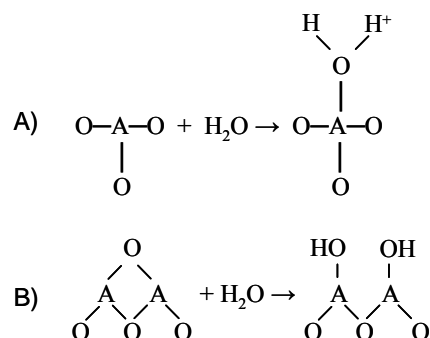
2) Mecanismo asociativo

En 1969 Yureva [23], a partir de datos cinéticos para catalizadores basados en Cu/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, propone un mecanismo para la reacción basado en varias etapas de tipo Langmuir-Hinshelwood o “asociativo” (Figura 9):



**Figura 9.** Etapas incluidas en el mecanismo asociativo de reacción

Para este mecanismo, los grupos OH que se forman en la superficie del soporte a partir de las moléculas de agua adsorbidas en superficie son las especies promotoras del mecanismo. Los mecanismos de formación de los grupos OH se muestran en la siguiente figura:



**Figura 10.** Mecanismos de formación de grupos –OH en los catalizadores

Los grupos –OH superficiales se pueden formar por la adsorción de agua sobre centros Lewis del soporte (Figura 10 A) o mediante la disociación de agua sobre la superficie (Figura 10 B) [24]. En el caso de soportes fácilmente reducibles, como el CeO<sub>2</sub>, Shido y colaboradores proponen que los grupos –OH se forman tras la reducción del catalizador [25,26]. El CO adsorbido en la superficie del catalizador, reacciona con estos grupos OH para formar especies formiato, los cuales descomponen formando H<sub>2</sub> y especies carbonato que se desorben en forma de CO<sub>2</sub>.

El mecanismo asociativo fue inicialmente propuesto para catalizadores Cu-Cr [27,28]. Mas tarde, utilizando la técnica FTIR *in situ*, se propuso para el sistema Rh/CeO<sub>2</sub>, ya que permitió registrar el intermedio de reacción formiato adsorbido sobre la superficie del soporte, encontrando además que la descomposición de esta especie es la etapa determinante de la velocidad [25].

### 3. Catalizadores para la reacción de desplazamiento de gas de agua

#### 3.1. Catalizadores convencionales

Debido a su implantación industrial, la tecnología de esta reacción está bien establecida a gran escala. Con la finalidad de conseguir altas conversiones de CO se instalan, como se indicó en apartados anteriores, dos reactores adiabáticos en serie: un reactor de alta temperatura que opera entre 583 y 723 K y un segundo reactor de media-baja temperatura que opera entre 483 y 513 K. Los catalizadores usados en ambas etapas difieren en cuanto a su naturaleza, características y condiciones de operación. Así, en los convertidores de alta temperatura se aplican exclusivamente catalizadores basados en óxido de hierro mientras que en los convertidores de media-baja temperatura se aplican catalizadores basados en cobre.

##### 3.1.1. Catalizadores de alta temperatura basados en óxido de hierro

El catalizador que se utiliza en la etapa de alta temperatura está basado en óxido de hierro sobre el que se añade cantidades variables de óxido de cromo. Mediante la técnica de DRX se ha podido comprobar que la fase activa del catalizador es la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), en la cual átomos de Fe de la estructura son substituidos por átomos de Cr [6]. La función del Cr es la de conferir estabilidad térmica al catalizador frente a la sinterización a altas temperaturas, ya que la actividad no depende de su concentración. En la actualidad también se añaden a la composición de estos catalizadores bajas concentraciones de MgO y ZnO como agentes promotores para aumentar la resistencia térmica frente a la sinterización [29]. En este tipo de catalizadores también se añaden promotores de actividad, como el Cu y el Co, que aumentan la actividad y selectividad especialmente cuando la relación  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$  es baja [30].

Los catalizadores se comercializan en su forma oxidada ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ), por este motivo es necesaria su reducción con hidrógeno o gas de síntesis antes de su puesta en marcha, realizándose una cuidadosa activación dentro del rango de temperaturas de 588 a 633 K [31]. Este tipo de catalizador es particularmente



estable ante el envenenamiento por  $\text{H}_2\text{S}$ , sin embargo, cuando la concentración supera las 100 ppm se forma la especie  $\text{FeS}$ , que aun siendo activa en la reacción de desplazamiento de agua, su actividad es la mitad que la alcanzada por la especie  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [31]. Este tipo de catalizador es particularmente estable en operación, con un tiempo de vida medio del catalizador industrial alrededor de los tres años, siendo la causa mas común de su desactivación la sinterización de la fase magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) [32].

### 3.1.2. Catalizadores de media-baja temperatura basados en cobre.

En 1920 se desarrolló el catalizador basado en  $\text{Cu/ZnO}$  activo para la reacción de desplazamiento de gas de agua, aunque no encontró aplicación industrial debido a su rápida desactivación a causa de la sinterización y envenenamiento por sulfuros. La implantación a gran escala se realizó a comienzo de los 60 gracias a las mejoras alcanzadas en los procesos de desulfuración y a la introducción de la alúmina en la formulación en el catalizador ( $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ ), que aumenta el tiempo de vida medio del catalizador disminuyendo la sinterización térmica y aumentando la resistencia mecánica de éste.

La composición y método de preparación de este tipo de catalizadores es crucial y determina las propiedades finales del catalizador. La composición típica de un catalizador comercial es: 33%  $\text{CuO}$ , 34%  $\text{ZnO}$  y 33%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (% peso). El análisis por XRD de los catalizadores calcinados preparados muestran una única fase cristalina de hidrotalcita. La presencia de esta especie en el precursor es la responsable de una mayor actividad y resistencia térmica en el catalizador. Tras activación del catalizador (realizada muy lentamente y sin superar 523 K) [31], aparecen en el catalizador la fase  $\text{Cu}^0$  en una matriz de  $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ . Experimentos de DRX *in situ* realizados durante reacción, muestran que existe una relación de proporcionalidad entre el área de  $\text{Cu}$  expuesta y la actividad WGS, lo que indica el importante papel que juega la fase  $\text{Cu}^0$  en la reactividad de estos catalizadores [33].

El tiempo de vida medio del catalizador industrial está comprendida entre 2 y 4 años [32], dependiendo fundamentalmente de las condiciones de actividad de la planta y la pureza de la alimentación. Una causa de la desactivación de los catalizadores está relacionada con la sinterización térmica de la fase de cobre en el catalizador [31], pero la principal causa de la pérdida de actividad se debe su

envenenamiento por sulfuros procedentes de impurezas en la corriente procedente del reformador primario de hidrocarburos.

### 3.2. Nuevas formulaciones

Como se ha indicado en el apartado 1.2 de esta introducción, las nuevas perspectivas de uso de la reacción de desplazamiento de gas de agua, asociado a la producción de hidrógeno a pequeña y mediana escala, exigen nuevos desarrollos de catalizadores. Los catalizadores industriales, a pesar de sus elevados niveles de actividad y estabilidad, no son indicados para los sistemas de producción de hidrógeno a pequeña escala, ya que no están diseñados para someterlos a ciclos de arranque y parada y también debido a su cuidadoso protocolo de activación y a su posible desactivación por aumentos puntales de temperatura y por su contacto con aire y agua condensada. Por ello, se hace evidente la necesidad de desarrollar nuevos sistemas catalíticos capaces de operar en las nuevas condiciones, siendo: a) activos a baja temperatura (373-473 K) b) estables al contacto con aire y agua c) estables a ciclos de arranque y parada y, d) sin necesidad de activación o con protocolos sencillos de activación

Independientemente del mecanismo que actúa sobre los catalizadores en la reacción de desplazamiento (redox o asociativo), parece claro que tanto la naturaleza de la fase activa como la del soporte van a jugar un papel fundamental en la actividad y estabilidad de los catalizadores aplicados a la reacción de desplazamiento de gas de agua. Por esta razón, el conocimiento de la influencia que tienen las propiedades fisicoquímicas de los soportes y las fases metálicas es de vital importancia para lograr sistemas catalíticos óptimos para cumplir los nuevos requerimientos para llevar a cabo la reacción de gas de agua. En los últimos años se han investigado una gran variedad de sistemas catalíticos para la reacción de desplazamiento de gas de agua. Se ha investigado sobre formulaciones basadas en metales de transición (Ni, Cu, Co Pt, Rh, Ru, Pd , Au , Re , Ag, ...) depositados sobre óxidos de diferente naturaleza ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ...). La Tabla 5 resume los diferentes catalizadores estudiados para la reacción de desplazamiento en los últimos años.

**Tabla 5.** Catalizadores estudiados en bibliografía en los últimos años para la reacción de desplazamiento de gas de agua

Catalizador	Condiciones de operación	Observaciones	Ref.
Pt/CeO <sub>2</sub>	523-673 K H <sub>2</sub> O/CO = 1.03	Se propone por primera vez como catalizador activo para WGS	[34]
Rh/CeO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/CO = 0.2	Se comprueba el mecanismo formiato mediante IR y KIE	[26]
Au/CeO <sub>2</sub>	413-623 K H <sub>2</sub> O/CO = 6.9	Desarrollan un método óptimo para aumentar la dispersión de fase activa	[35]
Pt/ZrO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/CO = 16.6	Los promotores alcalinos facilitan la ruptura del enlace formiato	[36]
Pt-Re/ZrO <sub>2</sub>	448-302 K H <sub>2</sub> O/CO = 5	Sinergismo Pt-Re. El Re facilita la formación de -OH y la desorción de formiatos	[37,38]
Au/TiO <sub>2</sub>	413-573 K H <sub>2</sub> O/CO = 5	Se comprueba la participación del soporte por activación de la molécula de agua	[39]
Pt/Rh/Ru/TiO <sub>2</sub>	723 K H <sub>2</sub> O/CO = 3.3	La actividad depende del tipo de metal y del tamaño de partícula cristalina del soporte	[40]
Pt/ThO <sub>2</sub>	498 K H <sub>2</sub> O/CO = 33.3	Catalizador de actividad similar al Pt/CeO <sub>2</sub>	[41,42]
Au/ThO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/CO = 7	Catalizador con elevada actividad a 573 K	[43]
Ru/ $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O/CO = 2.5	Promotor Na y metal facilitan la reducción a Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[44]
Au/ $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	423-623 K H <sub>2</sub> O/CO = 10	Estudia el impacto de la temperatura de calcinación del soporte en la actividad	[45,46]
Au/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O/CO > 1	Alta actividad inicial pero baja estabilidad	[47]
Au/ZnO	413-633 K H <sub>2</sub> O/CO = 1	Menor actividad que Au/ZrO <sub>2</sub> y Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[48]
Pt/Pd/Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	473-773 K H <sub>2</sub> O/CO = 4.2	Orden de actividad fase metálica Pd < Rh < Pt	[49]

### 3.2.1. Catalizadores metal/óxido parcialmente reducible

Desde 1990, se han obtenido resultados de actividad muy prometedores sobre nuevos catalizadores basados en metales nobles soportados sobre óxidos mesoporosos reducibles comparados con la obtenida por los catalizadores comerciales. La actividad de estos catalizadores esta asociada a su reducibilidad bajo condiciones de reacción. Recientes estudios realizados sobre catalizadores basados en Au y Pt soportados sobre  $\text{CeO}_2$  [48,50-52] muestran que la fase metálica no solamente actúa como centro activo de adsorción de CO, sino que también puede afectar a la reducibilidad del soporte generando nuevos centros activos en éste (vacantes de oxígeno o centros reducidos en la interfase metal-soporte). En esta línea, Flystzani-Stephanopoulos y colaboradores [53] abogan por un mecanismo de “*Normal-Support Activation*” (NSA) [54,55] para explicar la mejora en la actividad encontrada en este tipo de catalizadores basados en metal noble sobre un soporte reducible. El NSA consiste en la modificación de la reducibilidad del soporte por la adición de un metal precioso a éste último, debido al efecto cooperativo creado entre el metal y el óxido metálico. La modificación en la reducibilidad del soporte provoca un importante aumento del número de centros reducidos que pueden convertirse en centros de alta actividad involucrados en el mecanismo de la reacción de desplazamiento de gas de agua.

#### 3.2.1.1. Catalizadores metálicos soportados en $\text{CeO}_2$

El  $\text{CeO}_2$  es el óxido de carácter reducible más estudiado en la literatura científica debido a la facilidad para el cambio en el estado de oxidación de  $\text{Ce}^{4+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$  dentro de un amplio rango de temperaturas. El cambio de estado de oxidación de los iones Ce que se produce en la superficie del óxido de cerio, se traduce en que dicho material posee la capacidad de intercambiar oxígeno en función de la temperatura y tipo de atmósfera. Esta capacidad para el intercambio de oxígeno le convierte en un componente muy utilizado en los catalizadores de tres vías de los automóviles [33].

Un análisis comparativo de actividad de los sistemas  $\text{Pt/Ce/Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pt/Rh/Ce/Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Pt/Rh/Al}_2\text{O}_3$  como catalizadores de tres vías [56,57] fue el primer estudio que mostró la actividad del óxido de cerio para la reacción de desplazamiento de gas de agua, ya que la mejora observada en la conversión de CO no podía justificarse únicamente gracias a la capacidad de almacenar O del óxido

de cerio. Esta actividad del óxido de cerio para la reacción de desplazamiento de gas de agua fue posteriormente confirmado en los trabajos de Barbier y Duprez [58,59].

En 1998 Overbury y colaboradores [60] realizaron estudios confirmando que la adición de  $\text{ZrO}_2$  al  $\text{CeO}_2$  en la forma de un óxido mixto incrementaba notablemente la capacidad del óxido de cerio para el intercambio de oxígeno, es decir, aumentaba la facilidad para la reducción superficial de ésta. Estudios acerca de la reducibilidad del óxido de cerio relacionan directamente el área de la ceria con su facilidad para el intercambio de oxígeno. Por este motivo, y dado que la ceria es un sólido mesoporoso de baja área superficial, se han desarrollado diferentes estudios con el fin de conseguir óxidos de mayor área y más estables a la sinterización por temperatura. Entre los métodos de preparación para obtener óxidos de cerio de elevada área superficial destacan los desarrollados por Terribile y colaboradores [61] (consistente en la precipitación de  $\text{CeCl}_3$  utilizando amoníaco y en presencia de un surfactante con el que consiguen óxidos con áreas de  $230 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y el desarrollado por Li y colaboradores [62] (quienes desarrollaron un sencillo método de precipitación-gelación con el que se consiguen óxidos con áreas de  $90\text{-}110 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

La actividad de diferentes tipos de metales (Pt, Pd y Au) soportados sobre óxido de cerio en la reacción de desplazamiento de gas de agua fue analizada por Gulari y colaboradores [63]. Estos autores encontraron que de entre los metales estudiados, el catalizador Pt/ $\text{CeO}_2$ , presentaba la mejor actividad a  $633 \text{ K}$ , dentro de un amplio rango de concentraciones de agua (variando la relación  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$  de 0.65 a 5) y estabilidad frente a la adición de  $\text{H}_2$  a la alimentación. Por otro lado, Kondarides y colaboradores [64] realizaron un estudio comparativo complementario que abarcó un mayor número de metales nobles: Pt, Ru, Pd y Rh. En este estudio se muestra que la actividad catalítica de las fases metálicas en esta reacción está claramente influenciada por la naturaleza del soporte y sus propiedades físico-químicas. De entre las fases metálicas estudiadas, el platino es el que presentaba, en términos generales, una mejor actividad y selectividad para la reacción de WGS. Este hecho está probablemente relacionado con la adecuada fortaleza del enlace CO-metal que presentan las fases metálicas de Pt [24,40].

El efecto del óxido de cerio sobre la mejora en la actividad para la reacción de desplazamiento de gas de agua no está claramente definido siendo varias las

posibilidades que se encuentran en literatura. Por un lado se apunta a la mejora en la dispersión metálica como causa del aumento de actividad mientras que en otros estudios es la modificación de la reducibilidad del metal y la alta reducibilidad superficial del óxido de cerio [65] las causas que se apuntan como origen de la mejora. La diferente extensión de dichos efectos depende fuertemente de las interacciones establecidas entre la fase metálica y el soporte. En cualquier caso, la alta reducibilidad superficial de  $\text{Ce}^{4+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$  facilita la formación de grupos hidroxilos que juegan un importante papel en el mecanismo de la reacción [66].

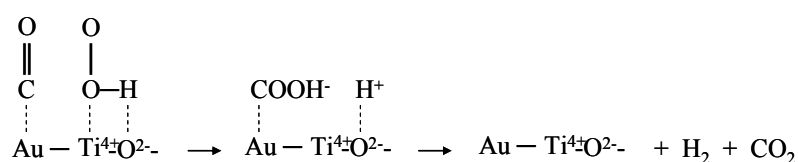
Desde 1992 hasta el presente se han realizado numerosos estudios utilizando diferentes técnicas de análisis con el objetivo de dilucidar el papel del  $\text{CeO}_2$  en el mecanismo de reacción sobre catalizadores soportados en este óxido. Taha y colaboradores [67] realizaron experimentos de intercambio isotópico  $^{18}\text{O}_2$  -  $^{16}\text{O}_2$  para cuantificar la movilidad del oxígeno superficial cuando sobre el óxido de cerio se depositan metales nobles. Los resultados mostraron una mayor movilidad superficial del oxígeno del óxido de cerio con la presencia del metal en su superficie, lo cual indica la función del metal para facilitar la formación de vacantes en el soporte que, de acuerdo a los aspectos mecanísticos de la reacción de desplazamiento, pueden mejorar la reactividad. Más recientemente, Duprez [68], realizando el mismo tipo de intercambio isotópico, encontró una relación directa entre la movilidad de las especies formiato y carbonato con la movilidad del O superficial en la reacción de desplazamiento de gas de agua. La modificación de la movilidad de los grupos formiato puede dar lugar a una mejora en la actividad ya que de acuerdo al mecanismo asociativo [24] los grupos  $-\text{OH}$  del soporte reaccionan con el CO para formar el formiato y posteriormente difunden hasta el metal donde posteriormente descomponen para formar  $\text{CO}_2$ . Por otro lado, los estudios de Zafiris y Gorte [69] apuntan al papel que el óxido de cerio tiene en la modificación de las propiedades redox de los catalizadores de Rh soportados ya que de acuerdo a sus estudios, este tipo de catalizadores operan de acuerdo al mecanismo redox como confirman los datos de análisis mediante IR que no mostraron la presencia de la especie formiato adsorbido sobre la superficie de los catalizadores. En esta misma línea, Bunluesin y colaboradores [70] también apoyan el papel que el óxido de cerio tiene en la modificación de las propiedades redox de los catalizadores. Mediante estudios cinéticos, los autores encuentran un orden cero

para la especie CO, lo cual es interpretado como evidencia del mecanismo regenerativo con la partícula de metal saturada con la especie CO.

### 3.2.1.2. Catalizadores metálicos soportados en TiO<sub>2</sub>

A diferencia del óxido de cerio, en el caso del óxido de titanio no se dispone, sin embargo, de estudios tan numerosos en bibliografía que permitan conocer con exactitud las causas que subyacen en la actividad que presentan los catalizadores soportados sobre TiO<sub>2</sub>. Aunque el óxido de titanio es más resistente a la reducción que el óxido de cerio, se sabe que puede ser reducida parcialmente bajo las condiciones de la reacción de desplazamiento de gas de agua creando vacantes de oxígeno en su superficie [71], las cuales podrían participar, de forma análoga a lo descrito para el CeO<sub>2</sub>, en el mecanismo de reacción sobre éstos la actividad catalítica encontrada para este sistema.

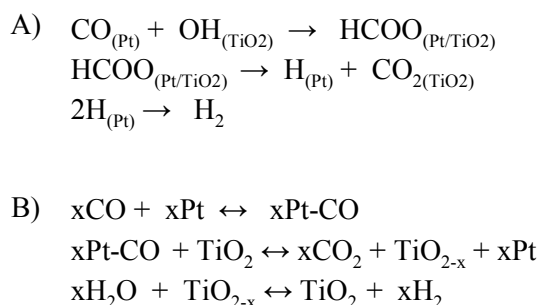
Los primeros estudios realizados, alrededor de 1980, se centraron en aplicar la propiedad semiconductora de la titania para fotocatalizar la reacción WGS [72]. Años más tarde, Haruta y colaboradores [60,73] fueron los primeros en reportar la alta actividad de catalizadores de Au soportados sobre TiO<sub>2</sub> en sistemas con tamaños cristalinos de las partículas de oro inferior a 3nm. De acuerdo al trabajo de Andreeva y colaboradores [74], la alta actividad de los catalizadores Au/TiO<sub>2</sub> se explica a través de un mecanismo en el cual la molécula de agua es activada en la superficie del TiO<sub>2</sub>, seguido de la formación de la especie formiato por la reacción entre los grupos –OH procedentes de la activación del agua sobre la TiO<sub>2</sub> con el CO adsorbido sobre las fases de Au, es decir un mecanismo asociativo tal y como se observa en el esquema representado en la Figura 11:



**Figura 11.** Esquema de mecanismo de reacción sobre catalizadores Au/TiO<sub>2</sub>

Panagiotopoulou y colaboradores [40] estudiaron la influencia del tamaño de partícula cristalina de la titania y el tipo de fase activa en la actividad de catalizadores de metales nobles soportados en TiO<sub>2</sub> para la reacción de

desplazamiento de gas de agua. Encontraron que la actividad de los catalizadores en la reacción WGS se ve afectada tanto por el tamaño de cristal del  $\text{TiO}_2$  (aumenta con el descenso en el tamaño cristalino) como por el tipo de metal noble (orden de actividad creciente según  $\text{Pd} < \text{Ru} < \text{Rh} < \text{Pt}$ ). Los autores explican estos resultados a través de diferencias en la formación/descomposición de intermedios formiatos asociados a la diferente capacidad de generación de grupos OH con el tamaño de  $\text{TiO}_2$  (mecanismo asociativo Figura 12 A) como a diferencias de reducibilidad del soporte asociadas al tamaño de partícula del  $\text{TiO}_2$  (mecanismo redox Figura 12 B).



**Figura 12.** Esquema de mecanismo de reacción sobre catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub>

Sato y cols [75,76] estudiaron el efecto de la adición de Re sobre catalizadores de Pt e Ir soportados sobre  $\text{TiO}_2$ . Los autores encontraron que la adición de Re mejoraba la actividad en la reacción de gas de agua sobre los catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub> e Ir/TiO<sub>2</sub>. La mejora en actividad se atribuye a la mejora en la capacidad de adsorción del CO a través del Re sobre las fases metálicas de Pt e Ir. Los mismos autores también han investigado la actividad de catalizadores de platino soportados sobre nanotubos de  $\text{TiO}_2$ . Se encuentra que el catalizador soportado sobre nanotubos de  $\text{TiO}_2$  presenta una actividad entre 2 y 3 veces superior al equivalente soportado sobre  $\text{TiO}_2$  mesoporosa. A partir de datos de caracterización fisicoquímica, que muestran que a nivel superficial el Pt se encuentra en estado metálico y el Ti en estado  $\text{Ti}^{3+}$ , los autores sugieren que el aumento en la actividad observado sobre los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  se encuentra asociado a la especie rica en electrones  $\text{Ti}^{3+}$  presente en el nanotubo que facilita la adsorción disociativa de la molécula de agua en el mecanismo de la reacción de desplazamiento de gas de agua.



### 3.2.1.3. Catalizadores metálicos soportados sobre $\text{ZrO}_2$

La circonia (óxido de circonio IV) se ha utilizado fundamentalmente como dopante en otros soportes. En el caso de su uso como aditivo en la ceria se ha demostrado que aumenta su capacidad de almacenar oxígeno, es decir, su reducibilidad superficial, mejora la estabilidad térmica estructural y sus propiedades ácido-base favorecen la adsorción de especies (carbonatos, formiatos...). Sin embargo en la actualidad, gracias a las interesantes ventajas que ofrece [36,77], se están desarrollando formulaciones basadas únicamente en circonia y un metal noble.

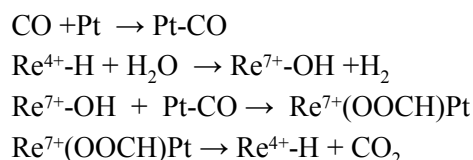
Xue y colaboradores [77] han encontrado que el catalizador  $\text{Pt/ZrO}_2$  presenta una alta actividad en la reacción de desplazamiento de gas de agua en condiciones de baja relación  $\text{H}_2\text{O/CO}$  y temperatura, condiciones requeridas para un reactor WGS en combinación con un reactor membrana selectiva a  $\text{H}_2$ . A pesar de que el catalizador sufre envenenamiento en presencia de S, se regenera fácilmente mediante calentamiento en hidrógeno o en el medio de reacción.

La actividad de diferentes catalizadores basados en Au dispersos sobre distintos tipos de soportes fue estudiada por Tabakova y colaboradores [48]. Estos autores encontraron que la actividad de los sistemas Au/óxido metálico depende de la dispersión metálica alcanzada y de la naturaleza y características estructurales del soporte, siendo el mejor catalizador el basado en Au sobre  $\text{ZrO}_2$  altamente cristalina.

Los estudios mecanísticos realizados por Davis y colaboradores [78] mediante el cambio en la alimentación de  $^{12}\text{CO}$  a  $^{13}\text{CO}$  utilizando la técnica DRIFTS, mostraron que la velocidad de formación del  $\text{CO}_2$  es muy próxima a la desaparición del formiato, lo que sugiere que la vía de reacción transcurre a través de esta especie en un mecanismo asociativo.

Iida e Igarashi [37,38] han encontrado una importante mejora en la actividad cuando se adiciona Re al catalizador  $\text{Pt/ZrO}_2$ . Debido a que el catalizador bimetálico Pt-Re presenta más actividad que los monometálicos por separado, los autores confirman la existencia de un efecto sinérgico entre ambos metales que favorece la actividad en la reacción de gas de agua. El aumento en la velocidad de formación del formiato se debe a que el CO adsorbido sobre el Pt reacciona con los grupos OH que se forman en el Re, lo que facilita la formación del formiato

bidentado encontrado mediante la espectroscopia FTIR. El mecanismo propuesto por los autores se presenta en la Figura 13:



**Figura 13.** Esquema de mecanismo sobre catalizadores Pt-Re/ZrO<sub>2</sub>

#### 3.2.1.4. Catalizadores metálicos soportados sobre $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Los catalizadores Fe-Cr y Fe-Cr-Cu han sido extensamente utilizados en la industria para la reacción de desplazamiento de agua a alta temperatura. Sin embargo, desde comienzo de los años 90 se ha comenzado el estudio de catalizadores basados en metal noble depositado sobre  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , para su aplicación en reactores bajo condiciones de temperatura.

Basinska y Domka [44] estudiaron la actividad del Ru depositado sobre las diferentes fases  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  y  $\delta$  del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , encontrando la fase  $\alpha$  como la mas activa para la reacción de desplazamiento de agua a 625 K. Posteriormente demostraron que la adición de metales alcalinos, en concreto el Na, [79] y de La [80] mejoran notablemente la actividad. Jozwiak y colaboradores [81], realizando estudios de reducibilidad (mediante TPR, TPO, TGA-MS) sobre este tipo de catalizadores, confirman que la reducción del óxido de hierro sucede siguiendo los siguientes pasos:  $3\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $2\text{Fe}_3\text{O}_4$  a  $6\text{FeO}$  a  $6\text{Fe}$ . Los autores relacionan la actividad del catalizador en la reacción con el paso de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , siendo el papel del Na y el Ru el de facilitar esta reducción a menor temperatura.

Basado en el trabajo realizado por Haruta y colaboradores [82,83], quienes reportaron una alta actividad para el catalizador  $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en la reacción de oxidación de CO, Andreeva y colaboradores [84] demostraron que este catalizador presenta mayor actividad en la reacción de desplazamiento de agua a baja temperatura que  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . El estudio FTIR, realizado por los mismo autores [85] sobre este catalizador, indicó que el mecanismo por el transcurre la reacción es asociativo con formiatos y carbonatos como posibles intermedios de reacción.

### 3.3. Desactivación de catalizadores

Teniendo en cuenta la participación tanto del soporte como de las fases metálicas en la reactividad de los sistemas catalíticos, los fenómenos de desactivación en los catalizadores se asocian a las posibles modificaciones en las características físico-químicas que pueden sufrir los soportes y la fase metálica bajo reacción. De forma general, los mecanismos de desactivación en estos catalizadores pueden ser producidos por: (i) modificaciones en la dispersión de la fase metálica, (ii) modificación de la reducibilidad del soporte o, (iii) adsorción de intermedios o venenos sobre la fase activa o el soporte. Además de estos factores, las condiciones de reacción; tipo de alimentación, concentración de agua, presencia de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ , temperatura, etc. también influyen en los procesos de desactivación anteriormente citados. Por esta razón, las causas que provocan la desactivación de los catalizadores aplicados a la reacción de desplazamiento de gas de agua han de ser estudiadas teniendo en cuenta todos los factores mencionados anteriormente.

#### 3.3.1. Modificación en la dispersión de la fase metálica.

La modificación del tamaño de partícula metálica en reacción se ha encontrado como causa de desactivación, entre otros, en catalizadores basados en Pt/CeO<sub>2</sub> [86], Pd/CeO<sub>2</sub> [87] y Pt/TiO<sub>2</sub> [76,86,88]. Wang y colaboradores [87], en estudios de estabilidad de catalizadores Pd/CeO<sub>2</sub> en la reacción de desplazamiento de gas de agua a 673 K utilizando diferentes alimentaciones, encontraron una pérdida de actividad drástica de los catalizadores con el aumento en la concentración de CO en la corriente gaseosa de alimentación. Los autores apuntan esta desactivación como consecuencia de la pérdida de capacidad de adsorción de CO por sinterización de la fase metálica. No obstante parte de la actividad puede ser parcialmente recuperada tras un tratamiento con oxígeno a 823 K. El mismo motivo de desactivación, sinterización de la fase metálica, se ha encontrado para catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub> [88] tras largos periodos bajo condiciones de reacción (tras 20h de reacción a 573 K con relación  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO} = 2.5$ ). Un estudio reciente sobre este tipo de catalizadores [89] ha puesto de manifiesto que la incorporación de Re sobre catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub> logra minimizar la sinterización del Pt en reacción evitando la pérdida de área de metal causa de la desactivación observada sobre los catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub> en la reacción de desplazamiento de gas de agua.

### 3.3.2. Modificación de la reducibilidad del soporte.

Zalc y colaboradores [90] atribuye la desactivación de los sistemas Pt/CeO<sub>2</sub> y Pt/ZrO<sub>2</sub>CeO<sub>2</sub> a la sobreredución de la ceria debido a las altas concentraciones de hidrógeno de la alimentación proveniente de un reformador de hidrocarburos bajo las condiciones de reacción (623 K). Debido a que durante la reacción puede producirse la reducción del soporte como parte del mecanismo de reacción, si la reoxidación de éste no tiene lugar no se completa el ciclo catalítico y por lo tanto se produce su desactivación. Estos autores han encontrado que el tratamiento en aire a alta es suficiente para recuperar la actividad original del catalizador.

Los autores Farrauto [91] y Meunier [92] proponen que la sobre-reducción del soporte ceria puede provocar un fortalecimiento del enlace del carbonato, aumentando su estabilidad e induciendo un “auto-envenenamiento” por uno de los intermedios de reacción. De nuevo, estos autores proponen el tratamiento térmico como método para regenerar el catalizador.

### 3.3.3. Adsorción irreversible de intermedios o venenos sobre la fase metálica o el soporte

Thompson y colaboradores proponen que la desactivación catalítica encontrada para el sistema Au/CeO<sub>2</sub> [93] es producida por la adsorción irreversible de especies carbonato o formiato en la superficie del soporte, bloqueando así los centros activos para la adsorción de agua. Encuentran que el 95% de la actividad catalítica original puede recuperarse tras someter el sistema desactivado a un tratamiento térmico bajo corriente de aire a 673 K. La formación de dichas especies se ve facilitado por la presencia de vacantes de oxígeno en la ceria, por este motivo proponen la adición de ciertos promotores con el fin de minimizar o estabilizar el número de vacantes de la superficie de la ceria. Ya ha sido reportado que la adición de ciertos dopantes como el Zr a la red de la ceria puede aumentar propiedades óxido-reducibles de ésta [94]. Recientemente Ruetinger y colaboradores [86] han encontrado que la adición de Zr sobre la CeO<sub>2</sub> mejora la actividad catalítica del sistema [92] evitando la estabilización de los carbonatos en su superficie

Jacobs y colaboradores también proponen que la estabilización en la superficie del soporte del intermedio activo de reacción formiato puede ser causa de desactivación en el catalizador Pt/CeO<sub>2</sub>. Por otro lado, los autores Azzam y Liu [88,91] encuentran que el agua facilita la desorción de formiatos y que tratamientos

bajo atmósfera de aire a temperaturas por encima de 673 K provocan la desorción de estas especies y por lo tanto la recuperación de la actividad catalítica.

Flytzani-Stephanopoulos y colaboradores [95] encontraron que para los sistemas Pt/CeO<sub>2</sub> y Au/CeO<sub>2</sub> la desactivación se produce tras someter a los catalizadores a ciclos de encendido y apagado a temperatura ambiente debido a la formación de hidroxicarbonatos en presencia de agua condensada sobre la superficie de la ceria. Para evitar esta desactivación demuestran que la adición de una pequeña concentración de oxígeno ( $\approx 1\%$  O<sub>2</sub>) en la alimentación de reacción permite realizar ciclos de arranque y parada sin la degradación del catalizador.

## 4. Bibliografía

1. Armor, J. N. The multiple roles for catalysis in the production of H<sub>2</sub>. *Applied Catalysis A-General* **176** (1999) 159-176.
2. Navarro, R. M., Pena, M. A., and Fierro, J. L. G. Hydrogen production reactions from carbon feedstocks: Fossils fuels and biomass. *Chemical Reviews* **107** (2007) 3952-3991.
3. Rostrup-Nielsen, J. R., Sehested, J., and Norskov, J. K. Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO<sub>2</sub> reforming. *Advances in Catalysis, Vol 47* **47** (2002) 65-139.
4. Ross, J. R. H. Natural gas reforming and CO<sub>2</sub> mitigation. *Catalysis Today* **100**[1-2] (2005) 151-158.
5. Twigg, M. W. Catalyst Handbook, 2nd Edition Wolf Publishing London. (1989) 268-288.
6. Newsome, D. S. The Water Gas Shift Reaction. *Catalysis Reviews, Science and Engineering* **21**[2] (1980) 275-318.
7. Barbir, F., Veziroglu, T. N., and Plass, H. J. Environmental-Damage Due to Fossil-Fuels Use. *International Journal of Hydrogen Energy* **15**[10] (1990) 739-749.
8. Williams, L. O. Energy in Transition. *Applied Energy* **23**[3] (1986) 171-187.
9. Lewis, N. S. and Nocera, D. G. Powering the Planet: Chemical challenges in solar energy utilization. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **103** (2006) 15729-15735.
10. Midilli, A., Ay, M., Dincer, I., and Rosen, M. A. On Hydrogen and Hydrogen energy strategies I: current status and needs. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **9** (2005) 255-271.
11. Bockris, J. O. The origin if ideas on a Hydrogen Economy and its solution to the decay of the environment. *International Journal of Hydrogen Energy* **27** (2002) 731-740.

12. Momirlan, M. and Veziroglu, T. N. The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet. *International Journal of Hydrogen Energy* **30**[7] (2005) 795-802.
13. Davis, P. BP statistical Review of the World Energy. (2005).
14. International Energy Agency ([www.iea.org](http://www.iea.org)). Key world energy statistics. (2008).
15. Mathiak, J., Heinzl, A., Roes, J., Kalk, T., Kraus, H., and Brandt, H. Coupling of a 2.5 kW steam reformer with a 1 kW(e) PEM fuel cell. *Journal of Power Sources* **131**[1-2] (2004) 112-119.
16. Seo, Y. T., Seo, D. J., Jeong, J. H., and Yoon, W. L. Development of compact fuel processor for 2 kW class residential PEMFCs. *Journal of Power Sources* **163**[1] (2006) 119-124.
17. Süd-Chemie. Physical and Thermodynamic Properties of Elements and Compounds. **Technicak Bulletin, Süd-Chemie Inc.** (2000).
18. Landebeck, J. R. and Wagner, J. P. Handbook of fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications - Catalyst development for Water Gas Shift. [Vol. 3] (2003) 190-201.
19. Shchibrya, G. G., Morozov, N. M., and Temkin, M. I. *Kinetic Catalysis* **6** (1965) 1057.
20. Kulkova, N. V. and Temkin, M. I. Kinetika Reaktsii Konversii Okisi Ugleroda Vodyanym Parom. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii* **23**[6] (1949) 695-713.
21. Armstrong, E. F. and Hilditch, T. P. A study of catalytic actions at solid surfaces V - The rate of change conditioned by a nickel catalyst and its bearing on the law of mass action. *Proceedings of the Royal Society of London Series A-Containing Papers of A Mathematical and Physical Character* **99**[688] (1920) 27-40.
22. Diagne, C., Vos, P. J., Kiennemann, A., Perrez, M. J., and Portela, M. F. Water-Gas Shift Reaction Over Chromia-Promoted Magnetite - Use of Temperature-Programmed Desorption and Chemical Trapping in the Study of the Reaction-Mechanism. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **42**[1] (1990) 25-31.
23. Yureva, T. M. *Kinetic Catalysis* **10** (1969) 868.

24. Grenoble, D. C., Estadt, M. M., and Ollis, D. F. The chemistry and catalysis of the water gas shift reaction .1. The kinetics over supported metal-catalysts. *Journal of Catalysis* **67**[1] (1981) 90-102.
25. Shido, T. and Iwasawa, Y. Regulation of Reaction Intermediate by Reactant in the Water Gas Shift Reaction on CeO<sub>2</sub>, in Relation to Reactant-Promoted Mechanism. *Journal of Catalysis* **136**[2] (1992) 493-503.
26. Shido, T. and Iwasawa, Y. Reactant-Promoted Reaction-Mechanism for Water Gas Shift Reaction on Rh-Doped CeO<sub>2</sub>. *Journal of Catalysis* **141**[1] (1993) 71-81.
27. Borekov, G. K. and Yureva, T. M. *Kineric Catalysis* **11** (1970) 1476.
28. van Herwijnen, T. and de Jong, W. A. Kinetics and mechanism of the CO shift on Cu/ZnO: 1. Kinetics of the forward and reverse CO shift reactions. *Journal of Catalysis* **63**[1] (1980) 83-93.
29. Schneider, M., Kochloefl, K., Pohl, J., and Bock, O. Europ. Pat. Appl. [0126425] (1984).
30. Andreev, A., Idakiev, V., Mihajlova, D., and Shopov, D. Iron-based catalysts for the water--gas shift reaction promoted by first-row transition metal oxides. *Applied Catalysis* **22**[2] (15-4-1986) 385-387.
31. Bridger, G. W. and Chinchin, G. C. *Catalyst Handbook*, 2nd Edition Wolf Publishing London. (1970) 97-125.
32. Jennings, J. R. and Twigg, M. W. *Selected Developments in Catalysis*, Blackwell Sci. Publishing. (1985) 102-127.
33. Clausen, B. S., Steffensen, G., Fabius, B., Villadsen, J., Feidenhansl, R., and Topsøe, H. Insitu Cell for Combined XRD and Online Catalysis Tests - Studies of Cu-Based Water Gas Shift and Methanol Catalysts. *Journal of Catalysis* **132**[2] (1991) 524-535.
34. Mendelovici, L. and Steinberg, M. Methanation and Water-Gas Shift Reactions Over Pt/CeO<sub>2</sub>. *Journal of Catalysis* **96**[1] (1985) 285-287.
35. Andreeva, D., Idakiev, V., Tabakova, T., Ilieva, L., Falaras, P., Bourlinos, A., and Travlos, A. Low-temperature water-gas shift reaction over Au/CeO<sub>2</sub> catalysts. *Catalysis Today* **72**[1-2] (2002) 51-57.



36. Pigos, John M., Brooks, Christopher J., Jacobs, Gary, and Davis, Burtron H. Low temperature water-gas shift: Characterization of Pt-based  $\text{ZrO}_2$  catalyst promoted with Na discovered by combinatorial methods. *Applied Catalysis A: General* **319** (1-3-2007) 47-57.
37. Iida, H. and Igarashi, A. Structure characterization of Pt-Re/ $\text{TiO}_2$  (rutile) and Pt-Re/ $\text{ZrO}_2$  catalysts for water gas shift reaction at low-temperature. *Applied Catalysis A-General* **303**[2] (2006) 192-198.
38. Iida, H. and Igarashi, A. Difference in the reaction behavior between Pt-Re/ $\text{TiO}_2$  (Rutile) and Pt-Re/ $\text{ZrO}_2$  catalysts for low-temperature water gas shift reactions. *Applied Catalysis A-General* **303**[1] (2006) 48-55.
39. Idakiev, V., Tabakova, T., Yuan, Z. Y., and Su, B. L. Gold catalysts supported on mesoporous titania for low-temperature water-gas shift reaction. *Applied Catalysis A-General* **270**[1-2] (2004) 135-141.
40. Panagiotopoulou, P. and Kondarides, D. I. Effect of morphological characteristics of  $\text{TiO}_2$ -supported noble metal catalysts on their activity for the water-gas shift reaction. *Journal of Catalysis* **225**[2] (2004) 327-336.
41. Jacobs, G., Crawford, A., Williams, L., Patterson, P. M., and Davis, B. H. Low temperature water-gas shift: comparison of Thoria and Ceria catalysts. *Applied Catalysis A-General* **267**[1-2] (2004) 27-33.
42. Jacobs, G., Patterson, P. M., Graham, U. M., Crawford, A. C., Dozier, A., and Davis, B. H. Catalytic links among the water-gas shift, water-assisted formic acid decomposition, and methanol steam reforming reactions over Pt-promoted thoria. *Journal of Catalysis* **235**[1] (2005) 79-91.
43. Tabakova, T., Idakiev, V., Tenchev, K., Boccuzzi, F., Manzoli, M., and Chiorino, A. Pure hydrogen production on a new gold-thoria catalyst for fuel cell applications. *Applied Catalysis B-Environmental* **63**[1-2] (2006) 94-103.
44. Basinska, A. and Domka, F. Iron Ruthenium Catalyst for the Water Gas Shift Reaction. *Catalysis Letters* **17**[3-4] (1993) 327-332.
45. Hua, J. M., Wei, K. M., Zheng, Q., and Lin, X. Y. Influence of calcination temperature on the structure and catalytic performance of Au/iron oxide catalysts for water-gas shift reaction. *Applied Catalysis A-General* **259**[1] (2004) 121-130.

46. Hua, J. M., Zheng, Q., Zheng, Y. H., Wei, K. M., and Lin, X. Y. Influence of modifying additives on the catalytic activity and stability of Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MO<sub>x</sub> catalysts for the WGS reaction. *Catalysis Letters* **102**[1-2] (2005) 99-108.
47. Ilieva, L. I., Munteanu, G., and Andreeva, D. Ch. *Bulgarian Chemical Communications* **30** (1998) 378.
48. Tabakova, T., Idakiev, V., Andreeva, D., and Mitov, I. Influence of the microscopic properties of the support on the catalytic activity of Au/ZnO, Au/ZrO<sub>2</sub>, Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO, Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts for the WGS reaction. *Applied Catalysis A-General* **202**[1] (2000) 91-97.
49. Olympiou, G. G., Kalamaras, C. M., Zeinalipour-Yazdi, C. D., and Efstathiou, A. M. Mechanistic aspects of the water-gas shift reaction on alumina-supported noble metal catalysts: In situ DRIFTS and SSITKA-mass spectrometry studies. *Catalysis Today* **127** (2007) 304-318.
50. Fu, Qi, Kudriavtseva, Svetlana, Saltsburg, Howard, and Flytzani-Stephanopoulos, Maria. Gold-ceria catalysts for low-temperature water-gas shift reaction. *Chemical Engineering Journal* **93**[1] (15-5-2003) 41-53.
51. Fu, Qi, Deng, Weiling, Saltsburg, Howard, and Flytzani-Stephanopoulos, Maria. Activity and stability of low-content gold-cerium oxide catalysts for the water-gas shift reaction. *Applied Catalysis B: Environmental* **56**[1-2] (10-3-2005) 57-68.
52. Goguet, A., Meunier, F., Breen, J. P., Burch, R., Petch, M. I., and Ghenciu, A. F. Study of the origin of the deactivation of a Pt/CeO<sub>2</sub> catalyst during reverse water gas shift (RWGS) reaction. *Journal of Catalysis* **226**[2] (2004) 382-392.
53. Fu, Q., Saltsburg, H., and Flytzani-Stephanopoulos, M. Active nonmetallic Au and Pt species on ceria-based water-gas shift catalysts. *Science* **301**[5635] (2003) 935-938.
54. Golunski, S., Rajaram, R., Hodge, N., Hutchings, G. J., and Kiely, C. J. Low-temperature redox activity in co-precipitated catalysts: a comparison between gold and platinum-group metals. *Catalysis Today* **72**[1-2] (2002) 107-113.

55. Frost, J. C. Junction effect interactions in methanol synthesis catalysts. *Nature* **334**[6183] (18-8-1988) 577-580.
56. Herz, Richard K. and Sell, Jeffrey A. Dynamic behavior of automotive catalysts : III. Transient enhancement of water-gas shift over rhodium. *Journal of Catalysis* **94**[1] (1985) 166-174.
57. Schlatter, J. C. and Mitchell, P. J. 3-Way Catalyst Response to Transients. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* **19**[3] (1980) 288-293.
58. Barbier, J. and Duprez, D. Reactivity of Steam in Exhaust-Gas Catalysis .1. Steam and Oxygen/Steam Conversions of Carbon-Monoxide and of Propane Over PtRh Catalysts. *Applied Catalysis B-Environmental* **3**[1] (1993) 61-83.
59. Barbier, Jr and Duprez, Daniel. Steam effects in three-way catalysis. *Applied Catalysis B: Environmental* **4**[2-3] (13-9-1994) 105-140.
60. Overbury, S. H., Huntley, D. R., Mullins, D. R., and Glavée, G. N. XANES studies of the reduction behavior of  $(\text{Ce}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_2$  and  $\text{Rh}/(\text{Ce}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_2$ . *Catalysis Letters* **51**[3-4] (1998) 133-138.
61. Terribile, Daniela, Trovarelli, Alessandro, Llorca, Jordi, de Leitenburg, Carla, and Dolcetti, Giuliano. The Synthesis and Characterization of Mesoporous High-Surface Area Ceria Prepared Using a Hybrid Organic/Inorganic Route. *Journal of Catalysis* **178**[1] (15-8-1998) 299-308.
62. Li, K., Fu, Q., and Flytzani-Slephanopoulos, M. Low-temperature water-gas shift reaction over Cu- and Ni-loaded cerium oxide catalysts. *Applied Catalysis B-Environmental* **27**[3] (2000) 179-191.
63. Luengnaruemitchai, A., Osuwan, S., and Gulari, E. Selective catalytic oxidation of CO in the presence of  $\text{H}_2$  over gold catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy* **29**[4] (2004) 429-435.
64. Panagiotopoulou, P. and Kondarides, D. I. Effect of the nature of the support on the catalytic performance of noble metal catalysts for the water-gas shift reaction. *Catalysis Today* **112**[1-4] (2006) 49-52.
65. Jacobs, Gary, Patterson, Patricia M., Williams, Leann, Chenu, Emilie, Sparks, Dennis, Thomas, Gerald, and Davis, Burtron H. Water-gas shift: in situ

spectroscopic studies of noble metal promoted ceria catalysts for CO removal in fuel cell reformers and mechanistic implications. *Applied Catalysis A: General* **262**[2] (20-5-2004) 177-187.

66. Martin, D. and Duprez, D. Mobility of surface species on oxides .1. Isotopic exchange  $O^{18}_2$  with  $O^{16}$  of  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $MgO$ ,  $CeO_2$ , and  $CeO_2-Al_2O_3$ . Activation by noble metals. Correlation with oxide basicity. *Journal of Physical Chemistry* **100**[22] (1996) 9429-9438.
67. Taha, R., Martin, D., Kacimi, S., and Duprez, D. Exchange and oxidation of  $C^{16}O$  on  $^{18}O$ -predosed  $Rh---Al_2O_3$  and  $Rh---CeO_2$  catalysts. *Catalysis Today* **29**[1-4] (31-5-1996) 89-92.
68. Duprez, Daniel. Study of surface reaction mechanisms by  $^{16}O/^{18}O$  and  $H/D$  isotopic exchange. *Catalysis Today* **112**[1-4] (15-3-2006) 17-22.
69. Zafiridis, G. S. and Gorte, R. J. Evidence for Low-Temperature Oxygen Migration from Ceria to Rh. *Journal of Catalysis* **139**[2] (1993) 561-567.
70. Bunluesin, T., Gorte, R. J., and Graham, G. W. Studies of the water-gas-shift reaction on ceria-supported Pt, Pd, and Rh: implications for oxygen-storage properties. *Applied Catalysis B-Environmental* **15**[1-2] (1998) 107-114.
71. Calatayud, M., Markovits, A., Menetrey, M., Mguig, B., and Minot, C. Adsorption on perfect and reduced surfaces of metal oxides. *Catalysis Today* **85**[2-4] (15-10-2003) 125-143.
72. Sato, S. and White, J. M. Photoassisted water-gas shift reaction over platinized  $TiO_2$  catalysts. *Journal of the American Chemical Society* **102**[24] (1980) 7206-7210.
73. Haruta, Masatake. Size- and support-dependency in the catalysis of gold. *Catalysis Today* **36**[1] (25-4-1997) 153-166.
74. Andreeva, D. Ch., Idakiev, V. D., Tabakova, T. T., and Giovanoli, R. *Bulgarian Chemical Communications* **30** (1998) 59.
75. Sato, Yasushi, Koizumi, Makiko, Miyao, Toshihiro, and Naito, Shuichi. The  $CO-H_2$  and  $CO-H_2O$  reactions over  $TiO_2$  nanotubes filled with Pt metal nanoparticles. *Catalysis Today* **111**[3-4] (15-2-2006) 164-170.

76. Sato, Yasushi, Terada, Keisuke, Hasegawa, Satoshi, Miyao, Toshihiro, and Naito, Shuichi. Mechanistic study of water-gas-shift reaction over  $\text{TiO}_2$  supported Pt-Re and Pd-Re catalysts. *Applied Catalysis A: General* **296**[1] (29-11-2005) 80-89.
77. Xue, E., O'Keeffe, M., and Ross, J. R. H. Water-gas shift conversion using a feed with a low steam to carbon monoxide ratio and containing sulphur. *Catalysis Today* **30**[1-3] (1996) 107-118.
78. Chenu, E., Jacobs, G., Crawford, A. C., Keogh, R. A., Patterson, P. M., Sparks, D. E., and Davis, B. H. Water-gas shift: an examination of Pt promoted MgO and tetragonal and monoclinic  $\text{ZrO}_2$  by in situ drifts. *Applied Catalysis B-Environmental* **59**[1-2] (2005) 45-56.
79. Basinska, A. and Domka, F. The influence of alkali metals on the activity of supported ruthenium catalysts for the water-gas shift reaction. *Catalysis Letters* **43**[1] (1-1-1997) 59-61.
80. Basinska, Anna and Domka, Florian. The effect of lanthanides on the  $\text{Ru/Fe}_2\text{O}_3$  catalysts for water-gas shift reaction. *Applied Catalysis A: General* **179**[1-2] (5-4-1999) 241-246.
81. Jozwiak, W. K., Basinska, A., Goralski, J., Maniecki, T. P., Kincel, D., and Domka, F. Reduction requirements for  $\text{Ru(Na)/Fe}_2\text{O}_3$  catalytic activity in water-gas shift reaction. **Volume 130, Part 4** (2000) 3819-3824.
82. Haruta, M., Tsubota, S., Kobayashi, T., Kageyama, H., Genet, M. J., and Delmon, B. Low-Temperature Oxidation of CO over Gold Supported on  $\text{TiO}_2$ ,  $[\alpha]\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , and  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . *Journal of Catalysis* **144**[1] (1993) 175-192.
83. Haruta, M., Yamada, N., Kobayashi, T., and Iijima, S. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide. *Journal of Catalysis* **115**[2] (1989) 301-309.
84. Andreeva, D., Idakiev, V., Tabakova, T., and Andreev, A. Low-Temperature Water-Gas Shift Reaction over  $\text{Au}/[\alpha]\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . *Journal of Catalysis* **158**[1] (1996) 354-355.
85. Andreeva, Donka, Idakiev, Vasko, Tabakova, Tatjana, Andreev, Atanas, and Giovanoli, Rudolf. Low-temperature water-gas shift reaction on  $\text{Au}/[\alpha]\text{-Fe}_2\text{O}_3$  catalyst. *Applied Catalysis A: General* **134**[2] (18-1-1996) 275-283.

86. Ruettinger, W., Liu, X. S., and Farrauto, R. J. Mechanism of aging for a Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> water gas shift catalyst. *Applied Catalysis B-Environmental* **65**[1-2] (2006) 135-141.
87. Wang, X., Gorte, R. J., and Wagner, J. P. Deactivation mechanisms for Pd/ceria during the water-gas-shift reaction. *Journal of Catalysis* **212**[2] (2002) 225-230.
88. Azzam, K. G., Babich, I. V., Seshan, K., and Lefferts, L. Single stage water gas shift conversion over Pt/TiO<sub>2</sub> - Problem of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A-General* **338**[1-2] (2008) 66-71.
89. Azzam, K. G., Babich, I. V., Seshan, K., and Lefferts, L. Role of Re in Pt-Re/TiO<sub>2</sub> catalyst for water gas shift reaction: A mechanistic and kinetic study. *Applied Catalysis B-Environmental* **80**[1-2] (2008) 129-140.
90. Zalc, J. M., Sokolovskii, V., and Loffler, D. G. Are noble metal-based water-gas shift catalysts practical for automotive fuel processing? *Journal of Catalysis* **206**[1] (2002) 169-171.
91. Liu, X. S., Ruettinger, W., Xu, X. M., and Farrauto, R. Deactivation of Pt/CeO<sub>2</sub> water-gas shift catalysts due to shutdown/startup modes for fuel cell applications. *Applied Catalysis B-Environmental* **56**[1-2] (2005) 69-75.
92. Goguet, A., Meunier, F. C., Tibiletti, D., Breen, J. P., and Burch, R. Spectrokinetic investigation of reverse water-gas-shift reaction intermediates over a Pt/CeO<sub>2</sub> catalyst. *Journal of Physical Chemistry B* **108**[52] (2004) 20240-20246.
93. Kim, C. H. and Thompson, L. T. Deactivation of Au/CeO<sub>x</sub> water gas shift catalysts. *Journal of Catalysis* **230**[1] (2005) 66-74.
94. Wootsch, Attila, Descorme, Claude, and Duprez, Daniel. Preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX) over ceria-zirconia and alumina-supported Pt catalysts. *Journal of Catalysis* **225**[2] (25-7-2004) 259-266.
95. Deng, W. L., De Jesus, J., Saltsburg, H., and Flytzani-Stephanopoulos, M. Low-content gold-ceria catalysts for the water-gas shift and preferential CO oxidation reactions. *Applied Catalysis A-General* **291**[1-2] (2005) 126-135.



## Objetivos



Según lo comentado en el capítulo de introducción, las crecientes expectativas que suscita el posible uso del hidrógeno como nuevo vector energético ha renovado en la última década, el interés por la reacción de desplazamiento de gas de agua. Esto se debe a que esta reacción es una etapa fundamental en el reformado a pequeña escala de hidrocarburos (de origen fósil y renovable) para la generación *in situ* de hidrógeno. A pesar de que los catalizadores usados a nivel industrial en esta reacción han sido optimizados durante años, su cuidadoso protocolo de activación antes de su puesta en marcha y sus problemas de desactivación hacen que no sean indicados para las nuevas aplicaciones de sistemas de producción para generación *in situ* de hidrógeno. Por ello, se hace evidente la necesidad de desarrollar nuevos catalizadores para la reacción de desplazamiento de gas de agua capaces de operar en las condiciones que exige su nueva aplicación para la producción *in situ* de hidrógeno, para lo cual deben ser: activos a baja temperatura, estables al contacto con aire y agua, estables a ciclos de arranque y parada y sin necesidad de activación o con protocolos sencillos de activación.

En este contexto, **el objetivo principal** de la presente Tesis Doctoral es el de desarrollar nuevos sistemas catalíticos activos con los que realizar la reacción de desplazamiento de gas de agua de forma eficiente y de acuerdo a las necesidades que plantean los nuevos sistemas de generación *in situ* de hidrógeno a partir de hidrocarburos. Para la consecución de este objetivo se han seleccionado catalizadores basados en Pt como fase activa y CeO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> como soportes. Sobre estas formulaciones base se realizará una profunda caracterización estructural y mecánica con el objetivo de tener una mayor comprensión acerca de la funcionalidad tanto del soporte como de la fase metálica en la reacción de desplazamiento de gas de agua.

El alcance de este objetivo principal se logrará a partir del cumplimiento de los objetivos específicos planteados para cada capítulo que se describen a continuación:

### **1 Influencia del método de preparación en la estructura y actividad de catalizadores de Pt soportados sobre TiO<sub>2</sub>**

Este capítulo se focalizó en catalizadores de Pt soportados en TiO<sub>2</sub> y tuvo por objetivo estudiar la influencia de la metodología de síntesis en las propiedades estructurales, morfológicas y químicas de las partículas de Pt y cómo éstas influyen en sus propiedades catalíticas para la reacción de desplazamiento de gas de agua. En este capítulo se plantearon como objetivos parciales:

- 1.1 Aplicación de diferentes metodologías de preparación (impregnación, intercambio iónico, precipitación-deposito y fotodeposición) y estudio de la influencia de los parámetros de síntesis sobre las características morfológicas y estructurales de las partículas de platino.
- 1.2 Ensayos de actividad sobre los catalizadores preparados con objeto de determinar la influencia de la variación de las propiedades estructurales, morfológicas y químicas de las partículas de Pt sobre su actividad y estabilidad en la reacción de desplazamiento de gas de agua.

### **2. Influencia del soporte en las propiedades estructurales de los catalizadores de Pt**

En este capítulo se trató de dilucidar el efecto de diferentes soportes (CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> y sus mezclas) en la estructura, morfología, propiedades químicas de catalizadores basados en Pt y su influencia en la actividad en la reacción de desplazamiento de gas de agua. Este objetivo global se ha planteado mediante el desarrollo de los objetivos técnicos y científicos parciales siguientes:

- 2.1 Estudio de las características físicoquímicas de los soportes y su influencia en la estructura y propiedades químicas de las fases activas de Pt

- 2.2 Medida de la actividad de los catalizadores preparados bajo condiciones de ensayo que simulen las condiciones reales de operación, con objeto de determinar las relaciones entre la estructura superficial de soportes y fases de Pt y su implicación en la reactividad.

### **3. Estudio de la influencia del soporte sobre las vías de reacción por las que transcurre la reacción de desplazamiento de gas de agua sobre catalizadores de Pt**

Con el propósito de profundizar en el mecanismo por el que transcurre la reacción y en el conocimiento del tipo de intermedios activos presentes en el catalizador, se plantea como objetivo principal de este capítulo el estudio de la influencia del tipo de soporte en el mecanismo de la reacción de desplazamiento de gas de agua sobre catalizadores basados en Pt. Este objetivo global se ha planteado mediante el desarrollo de los objetivos técnicos y científicos parciales siguientes:

- 3.1 Estudio de la influencia del soporte en la naturaleza y concentración de los intermedios adsorbidos en la superficie de los catalizadores.
- 3.2 Determinación del tipo de intermedios activos en reacción adsorbidos y propuesta de mecanismos de reacción en función del tipo de soporte presente en el catalizador.

# Técnicas de caracterización y métodos experimentales

<b>1. Técnicas de caracterización fisicoquímica .....</b>	<b>46</b>
1.1. Análisis químico.....	46
1.2. Caracterización textural.....	49
1.3. Caracterización estructural.....	53
1.4. Dispersión metálica.....	67
1.5. Análisis térmicos.....	71
<b>2. Estudio de los mecanismos de reacción.....</b>	<b>72</b>
2.1. Estudio de cinética transitoria seguido por espectrometría de masas.....	72
2.2. Espectroscopia infrarroja e reflectancia difusa por transformada de Fourier bajo condiciones de reacción.....	74
<b>3. Medidas de actividad.....</b>	<b>75</b>
3.1. Equipo de reacción.....	75
3.2. Metodología de medida.....	77
3.3. Análisis y tratamiento de datos.....	78
<b>4. Bibliografía .....</b>	<b>79</b>

En este capítulo se describen brevemente los fundamentos teóricos y procedimientos experimentales de las técnicas de caracterización empleadas. De igual modo, se detalla el equipo de reacción y la metodología utilizada en las medidas de actividad catalítica en la reacción de gas de agua.

## 1. Técnicas de caracterización fisicoquímica

### 1.1. Análisis químico

#### 1.1.1. Análisis elemental por espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS)

El análisis elemental de los catalizadores calcinados se realizó mediante la técnica de espectrometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (*Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy*, ICP-AES). Se trata de una técnica de análisis multielemental capaz de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica en concentraciones que van desde niveles porcentuales hasta ppm ( $\mu\text{g/ml}$ ).

Descripción de la técnica: El fundamento teórico de la técnica se basa en el análisis del espectro de emisión atómica. Un átomo en su estado fundamental ( $M^0$ ) se irradia con una onda electromagnética, absorbe energía y pasa a un estado excitado ( $M^*$ ). Cuando el átomo regresa de forma espontánea al nivel fundamental emite radiaciones con una energía determinada ( $E = h\nu$ ), que son la diferencia entre la energías de los diferentes estados excitado y la energía del estado fundamental.

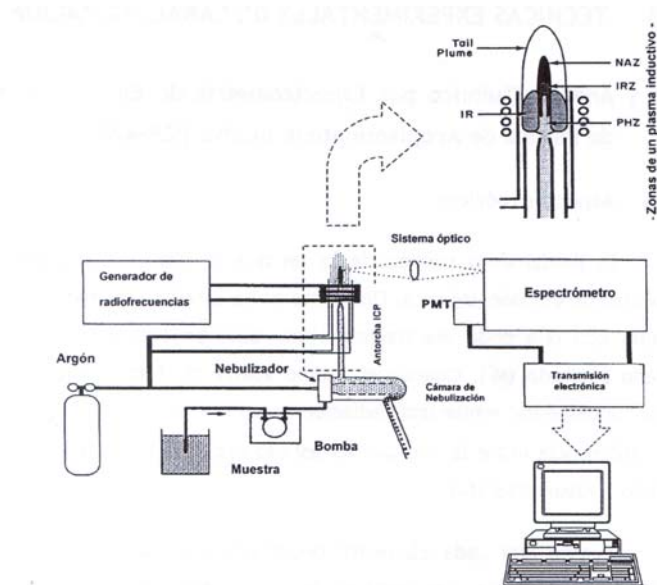
Puesto que cada elemento posee una configuración electrónica distinta y específica, la radiación absorbida por un átomo necesaria para alcanzar el estado excitado y la radiación emitida cuando regresa al estado fundamental son características de ese elemento, por lo que pueden utilizarse con fines analíticos para caracterizarlo de forma inequívoca.

El aporte energético para la excitación atómica en este tipo de análisis se consigue mediante la formación de un plasma por acoplamiento de energía

electromagnética de radiofrecuencia, mediante bobinas de inducción. Este plasma de acoplamiento inductivo (ICP) consiste en un gas parcialmente ionizado, microscópicamente neutro y que emite radiación. La principal ventaja de su uso como fuente de ionización frente a la llama o cámara de grafito es la elevada temperatura que alcanza ( $\sim 1000$  K) [1]. Esto, además de mejorar la eficiencia en la excitación e ionización, reduce o elimina muchas de las interferencias químicas encontradas en llamas y hornos. El argón es el gas que se emplea para formar el plasma, ya que por ser un gas monoatómico su espectro de emisión es muy simple. Además, al ser un gas noble, no forma compuestos con otros elementos y posee un potencial de ionización lo suficientemente elevado (15.76 eV) como para impedir su ionización en condiciones normales de trabajo.

El sistema de análisis químico por ICP-AES consiste en [2]: (a) Un sistema de aporte físico de muestra, constituido por una bomba peristáltica, un nebulizador y una cámara de nebulización; (b) Sistema generador de plasma, constituido por la antorcha, generador de radiofrecuencias y plasma plasmógeno; (c) Sistema óptico de separación de longitudes de onda de la emisión policromática (monocromador); y (d) Detector de estado sólido.

El aporte de la muestra a la fuente de ionización se realiza por medio de un sistema de nebulización. El nebulizador pasa la muestra líquida a forma de aerosol y dentro de la cámara de nebulización el tamaño de las gotas del aerosol se reduce homogeneizándose el tamaño. La transformación del aerosol en un vapor atómico en el que los átomos libres se encuentren en el estado excitado se realiza introduciendo el aerosol en un plasma. El plasma se genera en un tubo de cuarzo (antorcha) por el que se hace pasar Ar, rodeado en su parte inferior por una bobina de inducción metálica alimentada por un generador de radiofrecuencias. Cuando el aerosol entra en el plasma sufre una serie de procesos consecutivos. En la primera zona de alta temperatura del plasma (PHZ) se produce la evaporación del disolvente, seguido de una vaporización y una atomización de la muestra. Una vez atomizada la muestra se dan dos procesos, la excitación y la ionización, que tienen lugar en la zona inicial de radiación (IRZ) y en la zona analítica normal (NAZ), donde se mide la emisión de la muestra. En la Figura 1 se esquematiza un equipo comercial ICP-AES, en el que se observan las distintas partes mencionadas.



**Figura 1.** Componentes principales y esquema general de un equipo comercial ICP-AES

Procedimiento experimental. El análisis de las muestras por ICP-AES requiere que éstas se encuentren en forma de disolución líquida, por lo que las muestras necesitarán de una etapa de digestión. Para ello se toma una pequeña cantidad de ( $<0.5$  mg) de base seca de la muestra y se disgrega con ácidos en un horno microondas (MLS 1200 MEGA de Millestone, 750 W de potencia máxima). Una vez disgregada la muestra, la concentración se determinó en un equipo Perkin-Elmer Optima 3300 DV que dispone de un nebulizador automático de flujo cruzado (Babington), un monocromador de red plana con dispersión cruzada y dos detectores de estado sólido: detector de UV con intervalo entre 165-400 nm y otro para la zona visible comprendido entre 400-780 nm. El gas plasmógeno empleado fue el argón.

La selección de la línea analítica empleada para cada elemento se basó en un compromiso entre los siguientes criterios: mayor intensidad, menos desviación estándar, menor interferencia y mejor fondo. Las líneas finalmente seleccionadas se muestran en la siguiente tabla:

**Tabla 1.** *Líneas analíticas de emisión empleadas en ICP-AES*

Elemento	Pt	Ce
Línea (nm)	265.455	413.380

## 1.2. Caracterización textural

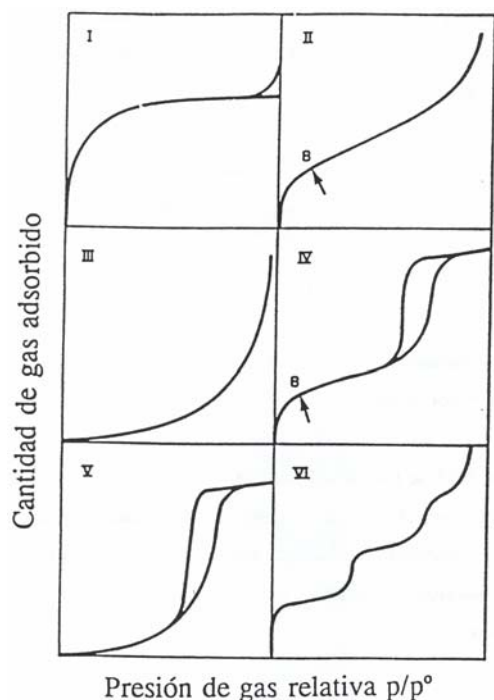
### 1.2.1. Isotherma de adsorción de N<sub>2</sub>.

La adsorción de gases representa la técnica mas empleada para evaluar la superficie específica de materiales sólidos y caracterizar su textura porosa. La textura está definida por diferentes variables entre las que deben destacarse [3]: 1) Area superficial, superficie por unidad de masa del sólido, 2) Volumen específico de poro, volumen de la totalidad de poros por unidad de masa del sólido, y 3) Radio de poro, radio de la sección transversal de cada poro o cavidad. En general, la forma de los poros en un catalizador no es geoméricamente perfecta, por lo que esta magnitud se considera como el valor que tendría el radio de la sección transversal.

Descripción de la técnica. El procedimiento más extendido para analizar la estructura porosa se basa en la determinación de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno a su temperatura de ebullición (77 K). Consiste en una representación del volumen de nitrógeno adsorbido por gramo de material frente a la presión de equilibrio, normalmente expresada como presión relativa ( $P/P_0$ ), donde  $P_0$  es la presión de saturación del N<sub>2</sub> a 77 K. La cantidad de gas adsorbido a la presión de equilibrio viene dado por la diferencia entre la cantidad de gas introducida y la requerida para llenar el espacio alrededor del adsorbente, es decir, el volumen muerto, a la presión de equilibrio. La isoterma de adsorción se construye punto a punto mediante introducción de cargas sucesivas de gas sobre el adsorbente, con la ayuda de una técnica volumétrica de dosificación y la aplicación de las leyes de los gases. El volumen muerto se conoce con precisión, por admisión de un gas cuya adsorción sea despreciable, como es el caso del helio. Antes de la determinación de una isoterma de adsorción, la muestra se desgasifica para eliminar las especies fisisorbidas de la superficie de la misma.



Representando la cantidad adsorbida de  $N_2$  por unidad de masa del sólido, a cada una de las presiones de equilibrio se obtiene la isoterma de adsorción. Las isothermas de adsorción pueden variar en su forma, ya que la cantidad de gas adsorbido por un sólido depende la presión de equilibrio, de la temperatura de adsorción, del tipo de porosidad que contenga el material, y en general, de la naturaleza del sistema “sólido-gas” para cada caso de estudio. La mayoría de las isothermas, resultantes de una adsorción física, se agrupan en una de las seis clases dadas por la IUPAC [4], Figura 2.



**Figura 2.** Clasificación de isothermas según IUPAC

La superficie específica se determina por el método conocido como BET (**Brunauer, Emmett y Teller**) [5]. Este método consiste en calcular el volumen de monocapa ( $V_m$ ) del adsorbato, y a partir de este valor, la superficie específica BET ( $S_{BET}$ ) se puede deducir fácilmente según la ecuación:

$$S_{\text{BET}} = \left( \frac{V_m}{22414} \right) \cdot N_A \cdot \sigma \quad [3.1]$$

donde:

$V_m$ : volumen de monocapa,

$N_A$ : número de Avogadro ( $6.022 \times 10^{23}$  átomos/mol),

$\sigma$ : área ocupada por una molécula de adsorbato en la monocapa.

Para el caso del  $N_2$  líquido, el valor de  $\sigma$  es de  $0.162 \text{ nm}^2$  según la IUPAC [6]. El valor de  $V_m$  se obtiene del ajuste de los datos experimentales de adsorción a la isoterma BET:

$$\frac{P}{V_{\text{ads}} (P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_o} \quad [3.2]$$

siendo:

$P$ : presión parcial del gas que se adsorbe,

$P_o$ : presión de vapor del gas a la temperatura que se realiza la adsorción,

$V_m$ : volumen de gas adsorbido cuando se ha formado una monocapa,

$C$ : constante dependiente del calor de condensación y adsorción del adsorbato (cuanto más elevado sea su valor, mayor es la interacción adsorbente-adsorbato),

$V_{\text{ads}}$ : volumen de gas adsorbido a la presión  $P$ .

Si se tiene en cuenta sólo la zona en que se está formando la monocapa inicial, la representación de los datos experimentales de  $P/V_{\text{ads}}(P_o - P)$  frente a  $P/P_o$  será una línea recta según la ecuación 3.2. En esta recta, de la pendiente y la ordenada al origen se puede calcular  $C$  y  $V_m$ .

El modelo BET es una ampliación de la teoría de Langmuir que contempla la adsorción en multicapa. La aplicación de este método está limitada a un rango de presiones reducidas donde la ecuación se ajusta bien a los datos experimentales y, por tanto, suministra información útil. En la práctica, la linealidad se mantiene aproximadamente entre  $0.05 < P/P_o < 0.3$ , que es donde el modelo BET tiene

validez. Por debajo de este límite tiene lugar el llenado de microporos y además se favorece la adsorción de los centros más reactivos, mientras que por encima se da la condensación capilar. En ambos casos, el modelo deja de ser válido.

Los datos de los volúmenes adsorbidos de la isoterma de desorción también se utilizan para relacionar la cantidad de adsorbato perdido durante la desorción con el tamaño medio de los poros vaciados. Un poro pierde su líquido condensado adsorbido, conocido como el *core* del poro, a una presión relativa particular que está relacionada con el radio de dicho *core* por medio de la ecuación de Kelvin [7]. Una vez que el *core* se ha evaporado, una capa de adsorbato permanece en la pared de poro. El grosor de esta capa se calcula para una presión relativa determinada a partir de la ecuación de Kelvin. Esta capa será cada vez más delgada con los sucesivos decrecimientos de presión, así pues, la cantidad medida de gas desorbido en cada paso, es una cantidad equivalente de líquido evaporado en el *core* más la cantidad desorbida en las paredes del poro. Barret, Joyner y Halenda [8] desarrollaron un método (método *Barret, Joyner y Halenda*, BJH) para cuantificar estas ideas. Todos estos cálculos se realizan a partir de las siguientes ecuaciones.

La presión relativa  $P_r$  se asume que es cercana a la unidad, de modo que, de forma sustancial, todos los poros de la muestra se llenan. El radio del core  $R_{CK}$  se calcula a partir de la ecuación de Kelvin:

$$R_{CK} = \frac{-A}{(1+F)[\ln P_r]} \quad [3.3]$$

donde:

A: factor de adsorbato,

F: fracción de poros abiertos por ambos lados.

Todos los poros abiertos están representados por un poro que tiene un diámetro de poro medio y longitud suficiente para el volumen requerido de adsorbato. El diámetro de poro medio se calcula por:

$$D_{avg_i} = \frac{(R_{CK} + R_{CK+1})(R_{CK})(R_{CK+1})}{R_{CK}^2 + R_{CK+1}^2} \quad [3.4]$$

donde:

$D_{avg}$ : es el diámetro medio de poro que tendría un área superficial media de las áreas de los poros con radio  $R_{CK}^2$  y  $R_{CK+1}^2$ , teniendo en cuenta que el radio va a ser la media de longitudes para esos radios.

El incremento de volumen de poro, viene dado por:

$$V_{Pi} = \pi(Lp_i) \left[ \frac{D_{avg_i}}{2} \right]^2 10^{16} \quad [3.5]$$

donde:

$L_p$ : longitud de poro.

Mientras la variación del volumen de poro en función del diámetro de poro viene dada por:

$$\frac{dV}{d \log(D)_i} = \frac{VP_i}{\log\left(\frac{Dp_i}{Dp_{i+1}}\right)} \quad [3.6]$$

Procedimiento experimental. Las isotermas de adsorción de  $N_2$  se realizaron en un equipo automático Tri-Star de Micromeritics. Previamente al análisis propiamente dicho, las muestras se desgasificaron a 413 K durante 12 h en un sistema de vacío para la eliminación de la mayor parte de los contaminantes gaseosos y/o líquidos retenidos en poros y superficie externa.

## 1.3. Caracterización estructural

### 1.3.1. Espectroscopia de difracción de Rayos X

La difracción de Rayos X es un método analítico que permite estudiar la estructura de los componentes cristalinos presentes en las muestras con cierto grado de periodicidad en la disposición tridimensional de sus átomos constituyentes. Para ello es necesario emplear una radiación con una longitud de onda del orden de la distancia entre los átomos que componen el sólido.

Descripción de la técnica. Cuando un haz de Rayos X incide con un ángulo  $\theta$  en una estructura ordenada, la Ley de Bragg [10] establece que para que las ondas “reflejadas” estén en concordancia de fase, y por tanto originen una interferencia constructiva (difracción), es necesario que la diferencia de camino recorrido de las dos reflexiones sea múltiplo entero de la longitud de onda del haz incidente. Esta observación se traduce matemáticamente en la siguiente expresión:

$$n \cdot \lambda \quad (n=1,2,3,\dots) = 2L \cdot \sin \theta \quad [3.7]$$

donde  $n$  es un número entero (denominado orden de reflexión),  $\lambda$  es la longitud de onda incidente,  $L$  es la distancia interplanar y  $\theta$  es el ángulo formado entre el rayo incidente y la muestra. Por lo tanto, de la ecuación de Bragg, para una  $\lambda$  conocida, variando  $\theta$ , se pueden encontrar las distancias interplanares características de la muestra.

Las distancias entre los diferentes planos que definen la red cristalina determinan el valor del ángulo de Bragg, cuya posición se considera como “huella de identidad” del sólido ordenado. De este modo, los patrones de difracción suministran información inequívoca de la estructura cristalina. La posición angular de los máximos de difracción se relaciona con los parámetros de la celda unidad (la celda repetida en el cristal) mientras que las intensidades reflejan la simetría de la red y la densidad electrónica dentro de la celda unidad [11]. Cada sustancia cristalina produce un difractograma único. En una mezcla de componentes cada sustancia producirá su difractograma independientemente de las otras y, por lo tanto, puede emplearse para la identificación de tales mezclas.

Los catalizadores heterogéneos no suelen consistir en monocristales, sino que contienen fases microcristalinas, por lo que usualmente se analizan por el método convencional de polvo (Debye-Scherrer) [12]. De forma complementaria, esta técnica permite la medida del tamaño de partícula de las fases cristalinas. El procedimiento experimental es muy simple, pues consiste básicamente en pulverizar la muestra a examinar y a continuación depositarla en un portamuestras de metacrilato o vidrio, sobre el que se hace incidir un haz de rayos X monocromático. Cada partícula de polvo es un diminuto cristal, o colección de pequeños cristales orientados con respecto al haz incidente. Si se considera una reflexión particular correspondiente a una  $d_{hkl}$ , algunos cristales estarán orientados

de manera que formen un ángulo de Bragg ( $\theta$ ) correcto para la reflexión. En estas condiciones se produce la difracción y aparece un pico en el difractograma.

El tamaño medio de partícula de las fases cristalinas presentes en los catalizadores se puede calcular mediante la ecuación de Scherrer. Esta ecuación muestra que la anchura a mitad de altura de una línea de difracción (B) se relaciona con el tamaño efectivo del cristal (d) por la relación:

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad [3.8]$$

donde:

- K: constante dependiente de las condiciones experimentales (0.89-1.39),
- $\lambda$ : Longitud de onda de la radiación empleada,
- B: Anchura del pico a la mitad de la altura,
- $\theta$ : Posición angular del máximo de la línea de difracción,
- d: tamaño medio del cristal.

La interpretación de la ecuación de Scherrer establece que los picos de difracción muy estrechos se corresponden a partículas grandes y cristalinas, mientras que los picos ensanchados se corresponden a partículas pequeñas o amorfas. El desarrollo de la expresión anterior supone que el único factor que afecta al ensanchamiento de la línea de difracción es el tamaño de cristal. En partículas pequeñas el número de planos paralelos disponibles es insuficiente para conseguir una línea de difracción aguda, por lo que los picos se ensanchan. Sin embargo, existen más factores que contribuyen al ensanchamiento de líneas [13], como factores instrumentales (desalineaciones del difractómetro, fuente de rayos X no monocromática, etc.) y factores causados por la no idealidad de los cristales (tensiones y deformaciones cristalinas).

Existen unos límites experimentales a partir de los cuales la medida del tamaño de la partícula ya no es precisa. El límite superior es de aproximadamente 500nm. En partículas de muy pequeño tamaño los picos se deforman sustancialmente, por lo que la relación señal-ruido es la que determina el límite de detección inferior (aunque suele estar en torno a 4 nm)

Procedimiento experimental. Se empleó un difractómetro Seifert modelo 300P para la caracterización según la metodología convencional en polvo (Debye-Scherrer). El dispositivo dispone de una rendija automática, un filtro de níquel y

una fuente de rayos X de Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.15418$  nm, valor promedio entre Cu-K $\alpha_1$  y Cu-K $\alpha_2$ ). Las muestras molidas se depositaron sobre una placa de vidrio amorfo que no presenta interferencias. En algunos casos se añadió a la muestra Si de alta pureza, como patrón interno, para descartar que los posibles desplazamientos de  $\theta$  fueran errores experimentales. Las condiciones de trabajo de la fuente fueron 40 kV y 40 mA. Los difractogramas se registraron en la modalidad de pasos en un intervalo de ángulos de Bragg ( $2\theta$ ) entre  $5^\circ$  y  $80^\circ$ , paso de  $0.02^\circ$  y tiempo de acumulación de 2 segundos. El equipo tiene acoplado un sistema informático de tratamiento de difractogramas (RayfleX versión 2.25TM). La identificación de las fases cristalinas se realizó por comparación de la posición e intensidad de las líneas de difracción con los patrones de la base de datos del JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards* ).

### 1.3.2. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

Los métodos espectroscópicos se basan en la adsorción o emisión de radiación electromagnética por una molécula o átomo mediante el paso de un nivel cuántico a otro superior (absorción), o inferior (emisión). En concreto, la espectroscopia de infrarroja (IR) estudia la interacción de la materia con la región del espectro electromagnético que incluye radiación de longitudes de onda comprendidas entre  $4000$  y  $400\text{ cm}^{-1}$ . En esta región del espectro se producen las transiciones energéticas debidas a las vibraciones de los enlaces que constituyen una molécula [14-15].

La adsorción IR obedece la ley de Lambert-Beer, cuya expresión matemática es:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon b_0 C \quad [3.9]$$

donde:

A: Absorbancia

$I_0$ : Intensidad de radiación inicial

I: Intensidad de radiación salida

$\varepsilon$ : coeficiente de extinción

$b_0$ : camino óptico

C: concentración de las moléculas que adsorben

Se utilizó la modalidad de transmisión para estudiar los diferentes modos de adsorción de CO sobre los catalizadores de Pt. En la espectroscopia de IR de transmisión la muestra, en forma de polvo, se compacta formando un disco o pastilla autosoportada de espesor mas o menos controlado. Esta pastilla se coloca perpendicularmente al haz de luz IR, y el espectro se registra a partir de la radiación transmitida. Cuando la muestra adsorbe gran cantidad de radiación se diluye con KBr. Las pastillas se prepararon por compresión de una prensa hidráulica que se coloca en el portamuestras de la celda. Esta celda de cuarzo posee unas ventanas de KBr transparentes a la radiación IR que es por donde penetra el haz.

Procedimiento experimental. Para la obtención de este tipo de espectros se emplea un espectrómetro NICOLET 510 de transformada de Fourier, equipado con fuente Global y un detector tipo DTGS (Detector de sulfato de glicerina deuterado). El espectrómetro está controlado por una estación de trabajo Nicolet 680. En todos los casos las medidas se realizan con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ , con un mínimo de 128 acumulaciones por espectro. Los catalizadores se muelen en mortero de ágata hasta homogeneidad, efectuando una pastilla bajo presión de 10 Tm durante 15 min. Estas pastillas se montan en un portamuestras que se coloca en una celda de transmisión de cuarzo con ventanas de KBr que permite hacer tratamientos a vacío a temperatura controlada. Esta celda de transmisión se conecta a una línea de vacío para la realización de tratamientos de reducción con  $\text{H}_2$  y de quimisorción de CO. Los experimentos de quimisorción de CO se llevaron a cabo sobre muestras reducidas bajo 100 torr de  $\text{H}_2$  durante 1 h a diferentes temperaturas. Las muestras fueron expuestas a temperatura ambiente a 50 torr de CO durante 10 min. El espectro correspondiente se registró después de la desgasificación a alto vacío durante 1 h y restando siempre el espectro completo de la fase gaseosa.

### 1.3.3. Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS) se basa en el efecto fotoeléctrico (Figura 3). Cuando una muestra se irradia con un haz de rayos X de alta energía ( $h\nu$ ), se produce una emisión de electrones a partir de los niveles internos de los átomos de la muestra. Aquellos electrones cuya energía de ligadura sea inferior a la energía contenida en



los rayos X de excitación se emiten con un cierto valor de energía cinética que debe cumplir la ecuación del efecto fotoeléctrico:

$$E_c = h\nu - E_b - \Phi \quad [3.10]$$

donde:

$E_c$ : energía cinética del electrón emitido,

$h\nu$ : energía de excitación,

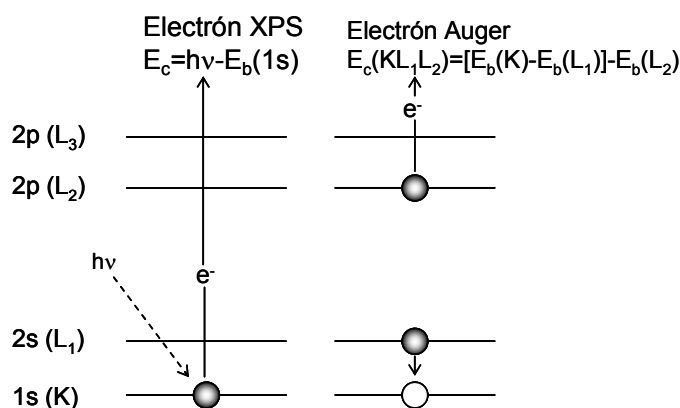
$E_b$ : energía de ligadura del electrón excitado,

$\Phi$ : función trabajo del espectrómetro.

En un espectro XPS se representa la intensidad de flujo de electrones emitidos por la muestra en función de su energía cinética o, más frecuentemente, frente a la energía de ligadura de los mismos. Aunque un fotón de rayos X puede penetrar y excitar fotoelectrones hasta una profundidad de varios cientos de nanómetros, solamente los fotoelectrones procedentes de las capas más externas tienen oportunidad de escapar del material y de alcanzar eventualmente el detector y, por tanto, de poder medirse. La mayoría de las determinaciones XPS de muestras sólidas generan información útil sólo hasta una profundidad de 2 nm desde la superficie del material. Esta particularidad resulta de gran importancia para el estudio de la superficie de los sistemas catalíticos.

La utilidad de la técnica XPS es el resultado de los desplazamientos químicos observados para diferentes energías de ligadura de los electrones de niveles internos de los átomos. Las energías de ligadura de los electrones internos se ven afectadas por los electrones de valencia y, consecuentemente, por el entorno químico del átomo. Cuando se cambia la distribución atómica que rodea a un átomo sometido a la excitación, se altera el ambiente de carga local en ese sitio atómico. A su vez, tal cambio se refleja como una variación en la energía de ligadura de todos los electrones de ese átomo en particular. De esta manera, no sólo los electrones de valencia, sino también las energías de ligadura de los electrones internos experimentan un desplazamiento característico. Estos desplazamientos resultan inherentes a las especies químicas implicadas y constituyen la base de la aplicación químico-analítica de la técnica XPS. En el sentido más simple, los desplazamientos de las líneas fotoelectrónicas en los espectros XPS reflejan el aumento de las energías de ligadura a medida que el estado de oxidación se hace

más positivo. Desde el punto de vista cuantitativo, la intensidad de una línea fotoelectrónica es proporcional no sólo a la sección eficaz fotoeléctrica de un elemento en particular, sino también al número de átomos de ese elemento presentes en la muestra.



**Figura 3.** Efecto fotoeléctrico y posterior proceso Auger

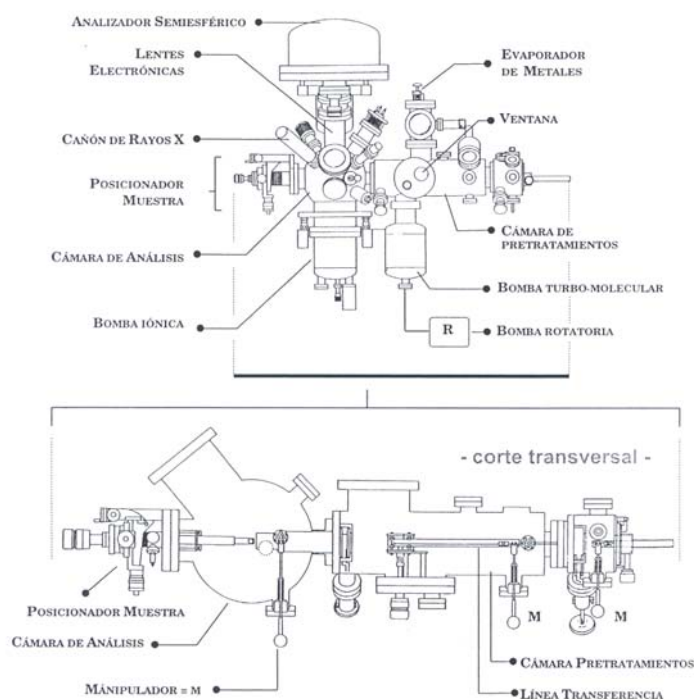
Paralelamente al proceso XPS tiene lugar el efecto de relajación Auger (Figura 3). Como consecuencia de la extracción de un electrón durante el proceso fotoelectrónico, el átomo original queda excitado. Una posibilidad para perder el exceso de energía es la emisión de otro electrón (electrón Auger). La energía cinética de dicho electrón se corresponde a la diferencia entre la energía liberada durante la relajación del ión excitado ( $E_b(K) - E_b(L_1)$ ) y la energía necesaria para extraer el segundo electrón ( $E_b(L_2)$ ). El hecho de no depender de la energía de la fuente de excitación ( $h\nu$ ) sino de las diferencias de energías de ligadura entre los niveles implicados, permite la discriminación de los picos Auger de los fotoelectrónicos.

Un equipo convencional de XPS posee una fuente monocromática de rayos X, siendo las de Mg ( $h\nu = 1253.6$  eV) y Al ( $h\nu = 1486.6$  eV) las más utilizadas. Un sistema de lentes electromagnéticas guía los electrones procedentes de la muestra hacia el analizador de energías. En el analizador, los electrones se orientan mediante una diferencia de potencial aplicada sobre unas placas electromagnéticas de desviación. Para cada diferencia de potencial aplicado, los electrones de una

determinada energía cinética pasan a través de la rendija de salida del analizador y alcanzan el detector. En la práctica, se varía esta diferencia de potencial para hacer el barrido de energía cinética de los electrones. Finalmente, hay que resaltar que es necesario unas condiciones de alto vacío en todo el sistema para evitar la atenuación del haz de electrones como consecuencia de choques inelásticos, para lo que se dispone de un sistema de bombas (rotatoria, turbomolecular e iónica) en serie.

Un problema específico del análisis de catalizadores no metálicos es el efecto de carga de la muestra como resultado de la emisión continua de electrones en muestras poco conductoras. Así, la muestra se carga positivamente y las energías de ligadura observadas se desplazan a valores más altos. Bajo la hipótesis de que el efecto de carga es homogéneo en toda la muestra, y por tanto que todos los picos XPS deben de estar desplazados un mismo valor, el problema se resuelve con el uso de un patrón interno. Es habitual tomar como tal la energía de ligadura de los electrones 1s del carbono (284.9 eV) procedentes de los hidrocarburos ambientales adsorbidos, aunque también se pueden elegir otras referencias.

Procedimiento experimental. Los espectros fotoelectrónicos de rayos X se realizaron en un espectrómetro VG ESCALAB 200R (Fisons). Un esquema detallado de este dispositivo se muestra en la Figura 4. Dispone de una fuente de emisión de rayos X de doble ánodo, Mg-K $\alpha$  (1253.6 eV) y Al-K $\alpha$  (1486.6 eV), que opera a 12 kV y 10 mA. Está equipado con un analizador semiesférico y cinco detectores tipo channeltron. La presión de trabajo en la cámara de análisis fue siempre inferior a  $5 \times 10^{-8}$  mbar. Las muestras, en forma de polvo, se colocaron en un portamuestras de acero inoxidable en un hueco con forma de cilindro (8 mm de diámetro y 1 mm de altura). Mediante un disco de polietileno la muestra se somete a presión a fin de proporcionar una superficie plana y homogénea. Además, esto evita el arrastre de material en la etapa de desgasificación. Posteriormente, el portamuestras se introduce en la cámara de pretratamientos, donde se realiza el acondicionamiento de la muestra, que consiste en un secado y una reducción con H<sub>2</sub> a 523 K. Una vez realizado el tratamiento, y antes del análisis, las condiciones de ultra alto vacío se vuelven a alcanzar por desgasificación. Por último, la muestra se transfiere a la cámara de análisis.



**Figura 4.** Esquema detallado del espectrómetro XPS VG ESCALAB 200R

El registro de los espectros se realizó en una ventana de energías entre  $10^{-20}$  eV y se acumularon suficientes espectros (30-500) hasta conseguir una buena relación señal ruido. Las intensidades de los picos ( $I_p$ ) se evaluaron mediante el cálculo de la integral de cada pico después de suavizar y ajustar la curva experimental resultante a una combinación lineal de curvas lorentzianas y gaussianas de proporción variable. El mejor ajuste se escogió por minimización de los residuos,  $\chi^2$ . Las relaciones atómicas se evaluaron a partir de las relaciones de intensidades, normalizadas mediante los factores de sensibilidad atómica [16] según la ecuación:

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{\left[ \frac{I_1}{N_1 F_1} \right]}{\left[ \frac{I_2}{N_2 F_2} \right]} \cdot f(E_1, E_2) \quad [3.11]$$

donde:

$I_i$ : área del pico,

$N_i$ : número de acumulaciones del espectro,

$F_i$ : factor de sensibilidad atómica.

La función  $f(E_1, E_2)$  corrige la eficacia del detector cuando la diferencia de energías cinéticas de los fotoelectrones de los elementos es importante. En este trabajo se tomó la función  $(E_1/E_2)^{1/2}$ .

#### 1.3.4. Espectroscopia de adsorción de Rayos X

Aunque el efecto sobre el que se basa la espectroscopia de absorción de rayos X (*X-ray Absorption Spectroscopy*) se conoce desde hace setenta años, hasta hace aproximadamente veinticinco no había tenido demasiada aplicación. Esto ha sido debido fundamentalmente a las limitaciones en las fuentes eficientes de radiación X y a la falta de una descripción teórica adecuada del fenómeno. Actualmente la disponibilidad de la radiación sincrotrón ha permitido el desarrollo de multitud de técnicas y de aplicaciones en una gran variedad de campos, entre ellos la catálisis [17]. Para la realización de estos experimentos se tuvo acceso al “National Synchrotron Light Source (NSLS)” de “Brookhaven National Laboratory” (Nueva York - EEUU) programada como una estancia en los laboratorios de una duración de mes y medio.

Para obtener un espectro XAS se mide la atenuación que sufre un haz monocromático de radiación X al pasar a través de un material. La relación entre la intensidad transmitida ( $I$ ) y la radiación incidente ( $I_0$ ) para un determinado valor de energía  $E$  se relaciona con el espesor de la muestra según la ley de Lambert:

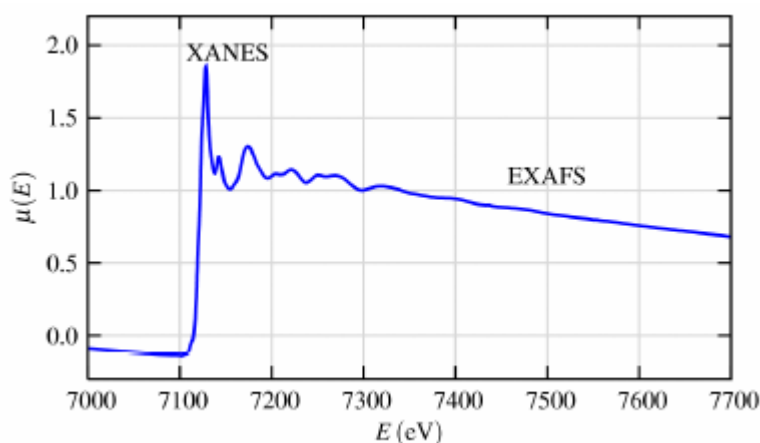
$$\mu(E) = \log(I_0/I) \quad [3.12]$$

Donde  $\mu(E)$  representa el denominado coeficiente de absorción lineal. Dicho coeficiente varía con la energía del haz, de modo que a medida que aumenta el valor de  $E$ ,  $\mu(E)$  disminuye hasta alcanzar un valor umbral.

La interacción entre la materia y la radiación electromagnética de energía en el rango de los KeV (Rayos X) produce la excitación de electrones internos a estados por encima del nivel de Fermi. La energía del fotón incidente a la que se producen estas excitaciones es característica del elemento absorbente. De esta manera, el espectro de absorción de Rayos X de un elemento determinado está formado por cambios bruscos en el coeficiente de absorción, denominados bordes de absorción, que corresponden a excitaciones desde distintos niveles [18]. La nomenclatura de estos bordes está basada en la utilizada antiguamente en la espectroscopia, de manera que los bordes K corresponden a transiciones electrónicas desde la primera capa, nivel 1s, los bordes L a transiciones desde la segunda, niveles 2s, p, y así sucesivamente. Además del borde de absorción, el espectro XAS presenta una estructura fina a energías superiores, que corresponden a procesos de interferencia entre el electrón fotogenerado y la onda secundaria producida por su dispersión en los átomos del entorno del absorbente. Así, tras el borde de absorción se observan ondulaciones progresivamente amortiguadas para energías del fotón incidente crecientes. De este modo, el estado final resulta de la superposición de las ondas originales y las retrodifundidas, dando lugar a interferencias constructivas y destructivas que se manifiestan en las oscilaciones que muestra el coeficiente de absorción. Esta descripción cualitativa del fenómeno indica que dichas oscilaciones en el coeficiente de absorción dependen esencialmente de tres factores: de la distancia del átomo central a sus vecinos ( $r_j$ ), del número de átomos vecinos ( $N$ ) y del tipo de retrodifusión de los átomos  $j$ . De acuerdo con lo anteriormente expuesto, el análisis de la dependencia del coeficiente de absorción de rayos X con la energía (estructura fina) permite obtener información acerca del entorno de los elementos absorbentes.

En un espectro de absorción de rayos X se pueden distinguir dos regiones (Figura 5). La primera región se denomina XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) [19] y está formada a su vez por dos zonas. La primera, anterior al borde de absorción, se debe a pérdidas inelásticas provenientes de ionizaciones de menor energía y en ocasiones presenta picos correspondientes a transiciones a niveles discretos. La segunda es el borde de absorción, cuya posición depende de la carga

atómica efectiva del elemento absorbente y es por tanto sensible al estado de oxidación. Por encima de la región XANES se encuentra la región EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) que puede llegar hasta el siguiente borde de absorción.



**Figura 5.** Espectro XAFS

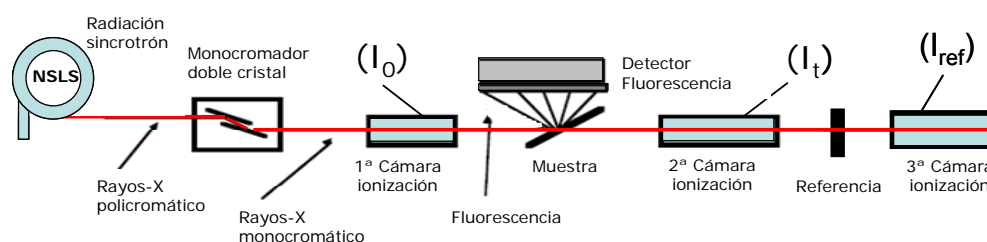
Dado que las posiciones energéticas de los bordes K y L dependen de cada elemento, la elección adecuada de la energía de la radiación X incidente permite excitar exclusivamente un tipo de elemento. Por este motivo es necesario utilizar la radiación creada en un sincrotrón. Un sincrotrón es un enorme acelerador circular de partículas cargadas, generalmente electrones, que produce luz con unas propiedades extraordinarias. En un sincrotrón los electrones se mueven a una velocidad muy próxima a la de la luz, con energías del orden del GeV. Para partículas a estas velocidades es necesario considerar la teoría de la Relatividad y aplicar las correspondientes transformaciones de Lorentz. La deformación espacio-temporal resultante de esta transformación hace que, mientras que en el sistema de referencia de la partícula, la radiación es emitida homogéneamente en el plano perpendicular a la aceleración, como en el caso clásico, en el sistema de referencia en reposo (en el laboratorio) la radiación es emitida a lo largo de un cono dirigido en la misma dirección que la velocidad de la partícula en ese instante. La luz sincrotrón tiene un rango espectral tremendamente amplio. Cubre continuamente el

rango que va del infrarrojo a los rayos X más energéticos. Otra propiedad única de la luz sincrotrón es su alta intensidad o brillo. Esta alta densidad de energía permite realizar experimentos en tiempos muy cortos, con una extraordinaria relación señal/ruido y con una alta resolución en energía. Por último, el pequeño diámetro del haz de luz, junto con su pequeña divergencia, que permite mantener el haz con un tamaño menor de  $1\text{mm}^2$  a varias decenas de metros de distancia, hacen posible disminuir el error al seleccionar una determinada energía de fotón, es decir permiten aumentar la resolución en energía.

#### 1.3.4.1. XANES

La región XANES se extiende desde el borde de adsorción hasta 30-50 eV después de él. Esta región está dominada por procesos de dispersión múltiple y su análisis proporciona información electrónica y estructural del sistema. La posición del borde de absorción permite conocer el estado de oxidación promedio de un elemento en una muestra. En un espectro XANES se analiza tanto la posición de las resonancias del continuo respecto al borde de adsorción, que depende de factores electrónicos y geométricos, como su intensidad, que representa la densidad electrónica de estados desocupados en el estado final (distinta de la del estado inicial por estar modificada por la interacción electrón-hueco). Esta técnica proporciona información estructural electrónica relativa al átomo absorbente.

Procedimiento experimental. Los espectros de adsorción Pt  $L_{III}$ , Ce  $L_{III}$  y Ti K se registraron en aire a temperatura ambiente e *in situ* en diferentes condiciones de operación. Un esquema del montaje utilizado para llevar a cabo los experimentos se muestra en la Figura 6.



**Figura 6.** Representación esquemática del montaje experimental



Los espectros se midieron registrando fluorescencia empleando un pips detector refrigerado con agua. El tratamiento matemático de los datos para su ajuste se realizó usando el programa Athena. Los espectros *in situ*-XANES se registraron durante reducción con CO a 473 K y durante la reacción water gas shift a 523 K. Los espectros XAFS fueron registrados en las líneas X-18B y X-19A del National Synchrotron Light Source (NSLS) de Brookhaven National Laboratory (BNL Upton, New York).

### 1.3.4.2. EXAFS

La región EXAFS está dominada por la dispersión, por parte de los átomos vecinos del absorbente, de los electrones fotogenerados. El estado final de estos electrones es una superposición de las ondas correspondientes a los fotoelectrones salientes a los dispersados, de manera que los picos del espectro corresponden a combinaciones en fase de estas ondas y los valles a combinaciones en desfase. La variación de este estado de fase con la energía del fotoelectrón depende tanto de la distancia entre el átomo absorbente y el dispersante como de la naturaleza de éste. De esta forma, el análisis de los espectros EXAFS conduce a información sobre los alrededores del átomo excitado.

Procedimiento experimental. El montaje experimental y el tratamiento de datos requerido son exactamente igual que en el anterior caso (ver Figura 6). Los espectros EXAFS del borde Pt  $L_{III}$  para los tres catalizadores frescos fueron registrados a temperatura ambiente.

### 1.3.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica es una técnica ampliamente utilizada para la caracterización estructural y química de materiales, pudiéndose obtener información sobre la morfología, tamaño de grano, composición química, grado de cristalinidad e identificación de fases cristalinas en todo tipo de materiales.

Descripción de la técnica. En un microscopio electrónico de transmisión, la muestra se ilumina con un haz de electrones producidos por el cañón situado en la parte superior del microscopio [9]. Este cañón puede ser termoiónico o de emisión de campo. Los electrones emitidos desde el filamento pasan a través de una diferencia de potencial (voltaje de aceleración), adquiriendo de este modo una alta

energía cinética. Antes de alcanzar la muestra, el haz de electrones se modifica por las lentes condensadoras para mejorar su coherencia. Cuando este haz interacciona con la muestra, tienen lugar varios procesos: (a) elásticos, en los que los electrones incidentes ceden parte de su energía, (b) inelásticos, en los que los electrones incidentes ceden parte de su energía a los electrones internos del material. La lente objetivo, situada debajo y alrededor de la muestra focaliza los haces dispersados y forma la primera imagen intermedia. El hecho de que los electrones estén cargados permite que tras un fenómeno de difracción equivalente al que ocurre con los rayos X, los electrones dispersados puedan ser focalizados para formar una imagen. La primera imagen intermedia se aumenta a continuación por una serie de lentes proyectoras para llegar a hacerse visible en una pantalla fluorescente, que puede elevarse para permitir que los electrones sean recogidos sobre una película fotográfica o a través de una cámara digital.

Procedimiento experimental. Las muestras en forma de polvo se dispersaron en acetona con ayuda de un baño de ultrasonidos. A continuación se depositaron un par de gotas de la suspensión en carbón agujereado soportado por una rejilla de cobre, secándose en aire. Se realizaron en el microscopio electrónico JEOL 2100F que opera a 200 kV con cañón de emisión de campo. La resolución puntual es de 0.19 nm. El microscopio está equipado con EDX (Oxford Instruments) y con unidad de STEM.

## 1.4. Dispersión metálica

### 1.4.1. Quimisorción de hidrógeno

La quimisorción selectiva de una molécula sonda es una de las técnicas más usadas en la caracterización de metales soportados. En sistemas catalíticos formados por partículas metálicas depositadas sobre óxidos inorgánicos, es posible conocer de esta forma el área superficial de la fase metálica, así como estimar la dispersión y el tamaño medio de las partículas metálicas.

El proceso de quimisorción se basa en la formación de un enlace químico entre las moléculas del absorbato y la superficie metálica expuesta. La molécula sonda seleccionada debe quimisorberse bajo unas condiciones experimentales tales que permitan la formación de una monocapa de gas en la superficie metálica.

Además, se debe evitar en lo posible la absorción física y química en el soporte. La selección de una molécula adecuada y de las condiciones óptimas para llevar a cabo el proceso de quimisorción es un paso de gran importancia.

El gas mas usado par las medidas de quimisorción es el hidrógeno. Cuando se realiza la adsorción sobre un catalizador metálico soportado, se observa que el hidrógeno puede absorberse de modo reversible e irreversible, es decir [20]:

$$H_T = H_{irrev} + H_{rev} \quad [3.13]$$

donde:

$H_T$ : hidrógeno total adsorbido

$H_{irrev}$  : hidrógeno adsorbido de irreversiblemente

$H_{rev}$ : hidrógeno adsorbido reversiblemente

El hidrógeno irreversible es aquél que está formadondo un enlace químico con el metal, aunque también puede existir cierta contribución de hidrógeno spillover:

$$H_{irrev} = H_{qui} + H_s \quad [3.14]$$

Al hidrógeno reversible contribuyen los siguientes componentes:

$$H_{rev} = H_f + H_{ss} + H_h + H_d + H_r \quad [3.15]$$

donde:

$H_f$  : hidrógeno débilmente absorbido o fisisiorbido

$H_{ss}$  : hidrógeno bajo la superficie [21]

$H_h$  : hidrógeno en forma de hidruro

$H_d$ : hidrógeno disuelto

$H_r$ : hidrógeno residual [22]

Para el caso del Pt soportado y en las condiciones habituales de absorción, se puede considerar que  $H_{ss}$ ,  $H_h$ ,  $H_d$ ,  $H_r \approx 0$ , por lo que el hidrógeno reversible es aquél que está fisisorbido sobre la superficie metálica y/o soporte.

El hidrógeno se quimisorbe principalmente en la función metálica de la superficie. La adsorción física de hidrógeno puede tener lugar tanto sobre las

partículas metálicas como sobre la componente no metálica, pero llevando a cabo las medidas a presión y temperatura ambiente, la extensión de la capa físicamente adsorbida puede ser despreciada en algunos casos debido a la pequeña entalpía de adsorción del hidrógeno (menos de 8kJ/mol).

Una vez elegida la molécula adsorbato, la cantidad de gas adsorbido en la monocapa puede determinarse siguiendo una metodología estática o dinámica. La técnica estática (también llamada volumétrica) consiste en medir dos isothermas [23]. En el método dinámico se pueden distinguir dos variantes: de pulsos y de escalón. El método dinámico de pulsos consiste en saturar la superficie del catalizador con sucesivos pulsos de volumen conocido de hidrógeno. El método del escalón también conocido con el nombre de Cromatografía Frontal Reactiva (RFC), consiste en exponer la muestra a una mezcla diluida del gas sonda mediante el cambio del flujo de inerte a dicha mezcla [24-25]. La curva en forma de escalón obtenida se denomina curva RFC. El retraso producido en el escalón se debe al proceso de adsorción de hidrógeno, y por integración en el tiempo se obtiene el consumo del mismo.

La dispersión metálica viene definida como el número de átomos superficiales y el total de los mismos presentes en la muestra:

$$D = M_E / M_T \quad [3.16]$$

donde:

$M_E$ : número de átomos expuestos por unidad de peso de catalizador

$M_T$ : número total de átomos metálicos por unidad de peso del catalizador.

A partir de la dispersión (D) es posible conocer el diámetro medio de las partículas metálicas ( $d_m$ ) [26]. Así, suponiendo partículas esféricas, se obtiene:

$$d_m = \frac{6 M}{\rho \sigma N_A D} \quad [3.17]$$

donde:

M: peso atómico del metal (g/mol)

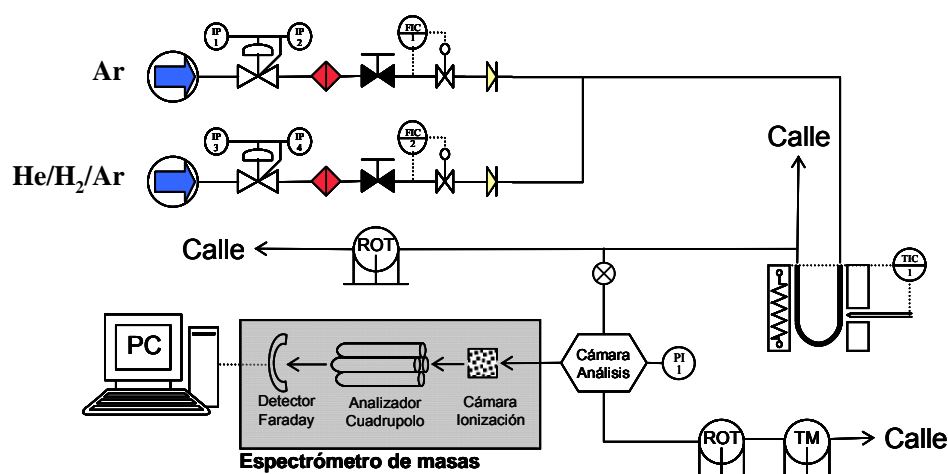
$\rho$ : densidad del mismo (g/mol)

$\sigma$ : superficie de un átomo metálico (nm<sup>2</sup>/at)

$N_A$ : número de Avogadro

D: dispersión.

Procedimiento experimental. Los experimentos de adsorción de  $H_2$  se han realizado siguiendo el método del escalón en el dispositivo experimental que se muestra en la siguiente figura:



**Figura 7.** Esquema del dispositivo utilizado para realizar las medidas de quimisorción de hidrógeno.

En un experimento típico la muestra (250 mg) es tratada previamente mediante un proceso de secado (433 K bajo corriente de Ar) y/o reducción a diferentes temperaturas (bajo corriente de  $H_2$ /Ar, 10% vol.  $H_2$ ). Tras la reducción se limpia la superficie en corriente de Ar (30ml/min) durante 15 minutos a 30 grados por encima de la correspondiente temperatura de pretratamiento. Las medidas de quimisorción se realizaron a una temperatura de 193 K. Para alcanzar esta temperatura, la muestra se enfría utilizando una trampa de isopropanol fundente. Una vez alcanzada la temperatura de quimisorción, el flujo de inerte se sustituye por otro de una mezcla de  $H_2$ /He/Ar (30ml/min 0,32%  $H_2$ ) mediante el giro manual de una válvula de cuatro vías. El retraso sufrido por el frente de  $H_2$  se debe a la adsorción reversible e irreversible sobre la muestra. Pasados 45min se limpia la superficie con corriente de Ar (30ml/min) durante otros treinta minutos, y a continuación se realiza un segundo escalón con el fin de determinar el hidrógeno reversible. La cantidad de hidrógeno quimisorbido viene dada por la diferencia de

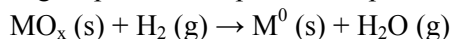
hidrógeno adsorbido en los dos escalones sucesivos, y por integración en el tiempo se obtiene el consumo del éste. El análisis del gas de salida del reactor se registró con un espectrómetro de masas cuadrupolar Prisma™ QMS 200 de Balzers conectado a la línea de salida del reactor, mediante el cual se siguieron las masas  $m/z = 2$  ( $H_2$ ),  $m/z = 4$  (He) y  $m/z = 40$  (Ar). Las intensidades de las correspondientes masas se normalizaron dividiendo cada intensidad  $I_n$  entre la intensidad de la masa del Argon ( $m/z = 40$ )  $I_{Ar}$ .

## 1.5. Análisis térmicos

### 1.5.1. Reducción a temperatura programada (TPR)

Las técnicas de reducción a temperatura programada (*Temperature Programmed Reduction*) se utilizan para determinar el número de especies reducibles presentes en un catalizador y revelan la temperatura a la cual se produce la reducción [27].

La reacción entre óxidos metálicos,  $MO_x$  e  $H_2$  para formar metales  $M_0$  y vapor de agua, puede ser representada por la ecuación:



Durante la preparación de catalizadores, generalmente lo que se obtiene son las especies activas en sus fases oxidadas. Para las reacciones catalíticas llevadas a cabo en este trabajo, es necesario que la fase activa esté en forma reducida, por lo que resulta de vital importancia estudiar las condiciones para obtener dicha fase.

Procedimiento experimental. Los experimentos de reducción a temperatura programada se han realizado en el mismo dispositivo experimental que para los experimentos de quimisorción de hidrógeno (ver Figura 7). En un experimento típico se tomaron 200 mg de muestra y se colocaron en un reactor en forma de U conectado en línea a un espectrómetro de masas cuadrupolar (BALTZER Prisma QMS 200) que se empleó como analizador (software BALTZER Quadstar™ 422). Antes de realizar la reducción las muestras se secaron a 433 K durante 1 hora en corriente de Ar (30ml/min) siguiendo una rampa de temperatura de 10 K/min. Se realizó el análisis de los gases desprendidos al hacer pasar sobre la muestra una corriente gaseosa de 50 ml/min (1%  $H_2$  en Ar) calentando de forma programada

(10 K/min) hasta 1223 K. La presión en la cámara del espectrómetro de masas fue de  $5 \cdot 10^{-6}$  mbar. La señal  $m/z=40$  procedente del Ar se empleó para relativizar las intensidades de los diferentes fragmentos  $m/z$ .

## 2. Estudio de los mecanismos de reacción

Para la ejecución de estos experimentos se realizó una estancia de mes y medio de duración en el Departamento de Química, Laboratorio de Catálisis Heterogénea, de la Universidad de Chipre (ubicada en Nicosia).

### 2.1. Estudio de cinética transitoria seguido por espectrometría de masas

Los estudios de cinética transitoria (Steady State Isotopic Kinetic Analysis, SSITKA) son muy útiles en estudios cinéticos de catálisis heterogénea ya que permite obtener información in situ sobre el mecanismo e intermedios de reacción presentes en la superficie del catalizador [28-29]. Esta técnica se basa en el análisis de cambios de concentración de marcadores isotópicos en función del tiempo. El tipo de intermedios de reacción presentes en la superficie del catalizador no cambian cuando se realiza el cambio isotópico de un reactivo de la alimentación y, a diferencia de otras técnicas no estacionarias (Temporal Analysis Products, TAP), en el análisis está incluido la actividad de los centros menos activos. El uso fundamental de esta técnica es el cálculo de la concentración de los intermedios adsorbidos en superficie, tiempos de vida medio e identificación de posibles mecanismos.

Descripción de la técnica. Tal y como se ha indicado anteriormente, esta técnica se basa en el marcaje isotópico de uno o varios de los reactivos presentes en la mezcla de alimentación, al mismo tiempo que se monitoriza la concentración de determinadas especies en función del tiempo. Un experimento típico comienza con la alimentación de uno de los isótopos de un reactivo (R):

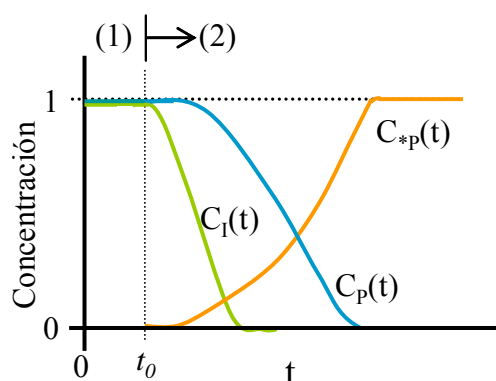
(1)  $R_{(g)} + \text{otros reactivos} + \text{Inerte} \leftrightarrow \text{intermedios}_{(ads)} \leftrightarrow P_{(g)} + \text{otros productos}$

tras alcanzar el estado estacionario, la alimentación es sustituida por otra en la que un reactivo es marcado isotópicamente ( $R^*$ ) en un momento dado ( $t_0$ ).

(2)  $R^*_{(g)} + \text{otros reactivos} \leftrightarrow \text{intermedios}^*_{(ads)} \leftrightarrow P^*_{(g)} + \text{otros productos}$

El nuevo reactivo  $R^*$  avanza por el reactor, reacciona en la superficie del catalizador y acaba sustituyendo por completo a la especie  $R$ . De esta manera, si se monitorizan las concentraciones de ambos productos mediante un espectrómetro de masas se encuentran curvas de relajación como la que se presenta en la Figura 8, en la que se representa la concentración normalizada del trazador ( $I$ ) y los productos de reacción ( $P$  y  $*P$ ) frente al tiempo.

En la Figura 8 se observa cómo a partir de  $t_0$ , momento en que la alimentación es sustituida por  $R^*$ , la concentración del producto  $P$  ( $C_p$ ) de la antigua alimentación comienza a disminuir a la vez que aparece el nuevo producto de reacción marcado isotópicamente  $*P$  ( $C_{*p}$ ). Se comprueba un retraso en la desaparición de  $P$  con respecto al inerte  $I$ , lo que demuestra la adsorción de reactivo  $R$  en la superficie del catalizador, no siendo hasta su consumo total en reacción cuando el producto  $P$  desaparece completamente. El inerte o trazador incluido en la primera alimentación se utiliza para determinar las características fluidodinámicas del sistema.



**Figura 8.** Curva típica de concentración normalizada frente al tiempo



Procedimiento experimental. La técnica de SSITKA se utilizó para seguir el camino de reacción a través del átomo de H y de C (llamado “H-path” y “C-path” respectivamente). Para seguir el H-path se realizó el cambio en la alimentación de composición molar 29.3% $\text{H}_2\text{O}$ /4.2% $\text{CO}$ /Ar/Kr (T, 30min) a otra de composición molar 29.3% $\text{D}_2\text{O}$ /4.2% $\text{CO}$ /Ar (T,t) (99.96atom%, Aldrich). Para seguir el C-path se realizó el cambio en la alimentación de composición molar 29.3% $\text{H}_2\text{O}$ /4.2% $\text{CO}$ /Ar/He (T,30min) a otra de composición molar 29.3% $\text{H}_2\text{O}$ /4.2% $^{13}\text{CO}$ /Ar (T,t) (99,5aton%  $^{13}\text{C}$ , Spectra Gases). Los experimentos se realizan bajo condiciones de régimen cinético (conversión  $\text{CO}<20\%$ ). Las temperaturas de reacción ensayadas fueron T = 473 K y 573 K. El Kr y el He se utilizaron como trazadores para conocer el comportamiento hidrodinámico del sistema. En un experimento típico se depositaron  $\approx 15$  mg de catalizador en un reactor de lecho fijo y reducido bajo  $\text{H}_2$  a 523 K. A continuación se realizó el experimento SSITKA manteniendo las mismas condiciones de velocidad espacial que en los ensayos de actividad.

## 2.2. Espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa por transformada de Fourier bajo condiciones de reacción

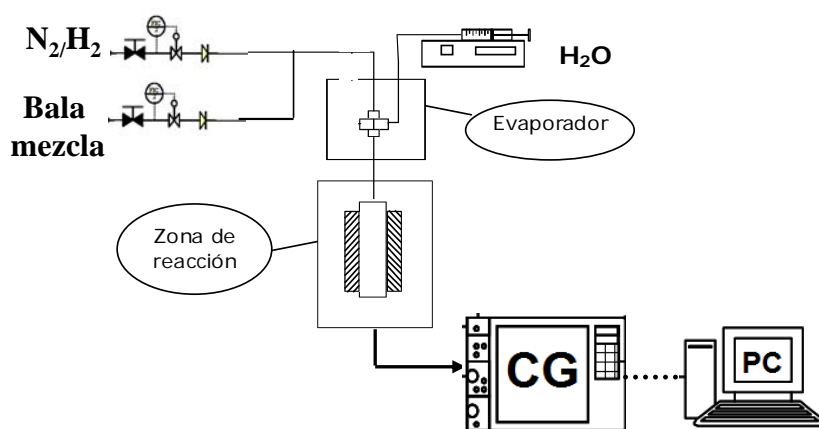
La técnica de espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa por transformada de Fourier (DRIFTS) es una técnica que permite el estudio *in-situ* de las especies adsorbidas sobre un catalizador cuando se somete a ensayos de adsorción-desorción y/o ensayos en condiciones de reacción. La muestra se coloca en un receptáculo dentro de un dispositivo o celda que permite la dosificación y circulación de gases a través de la muestra. Dispone de un sistema de cierre hermético (domo) con dos ventanas por donde entra y sale la radiación IR. La radiación incidente alcanza la muestra, donde se absorbe, se refracta y se refleja. La radiación difusa reflejada se dirige al detector del espectrómetro mediante un sistema complejo de espejos. La interpretación cuantitativa de los espectros DRIFTS se basa en la teoría de Kubelka y Munk Otra ventaja de esta disposición particular es que permite realizar estudios *in situ* mientras circula a través de la muestra una corriente gaseosa de interés catalítico. Por tanto, es una potente herramienta para estudiar intermedios de reacción y especies activas

Procedimiento experimental. Los experimentos de reflectancia difusa por transformada de Fourier bajo condiciones de reacción se llevaron a cabo para identificar las especies activas adsorbidas en la superficie del catalizador. Las medidas se realizaron en un espectrómetro Perkin-Elmer Spectrum GX II FTIR, equipado con una celda DRIFTS (Harrick, Praying Mantis) y acoplado aguas abajo a un espectrómetro de masas que nos permitió conocer la conversión del catalizador. Esta celda, equipada con ventanas de ZnSe y de temperatura controlable, forma parte de una instalación integrada de dosificación y control de gases. En un experimento típico, se depositan 20-30 mg de muestra polvo en el portamuestras cilíndrico de la celda y se compacta sobre una rejilla de acero inoxidable dispuesta en el fondo del cilindro que actúa como soporte. Una vez aislado el sistema insertando la cúpula o domo de cierre, se hace pasar una corriente de  $H_2/Ar$  a través de la muestra a 523 K durante 1h. A continuación se lleva la celda a la temperatura de reacción deseada y se hace circular la mezcla de reacción  $H_2O + CO$  ( $H_2O/CO=6.9$ ) durante media hora, registrando los correspondientes espectros cuando el sistema alcanza el estado estacionario. Pasado este momento se hace un cambio en la alimentación marcando isotópicamente uno de los reactivos  $H_2O + {}^{13}CO$  ( $H_2O/{}^{13}CO=6.9$ ), cuando el sistema alcanza el estado estacionario se registran los correspondiente espectros. Los espectros se obtuvieron con una resolución de  $2\text{ cm}^{-1}$  por acumulación de 256 barridos. Previamente al experimento, se registra el espectro DRIFT de la muestra a la temperatura de reacción y bajo Ar para tomarla como línea base de los recogidos durante reacción.

### 3. Medidas de actividad

#### 3.1. Equipo de reacción

Para la medida de la actividad catalítica se usó el equipo de reacción cuyo representación esquemática se muestra en la Figura 9.



**Figura 9.** Esquema del equipo utilizado en las medidas de actividad catalítica en la reacción de gas de agua

El equipo de reacción incluye las siguientes partes:

1) Sistema de alimentación de gases. El control del flujo de los gases utilizados ( $N_2/H_2$  y la bala de mezcla) se llevó a cabo mediante reguladores de flujo másico. Estos gases pasan a través de un evaporador, que se encuentra a 453 K y donde se inyectan el agua por medio de una bomba percutora de jeringa. De este modo, se produce la evaporación del agua y su arrastre con el gas hacia la zona de reacción.

2) Zona de reacción. Se trata de un reactor de lecho fijo y flujo descendente consistente en un tubo cilíndrico de vidrio de 15 cm de longitud, 0,4 cm de diámetro interno. El lecho catalítico se sostiene en el centro del reactor con la ayuda de un tope de lana de cuarzo. El sistema de calefacción consiste en un horno eléctrico cilíndrico que alcanza una temperatura de hasta 1173 K, conectado a un controlador de temperatura. La medida de la temperatura se realiza mediante un termopar de Ni-Cr tipo K colocado coaxialmente al reactor y cuya punta sumergida en el lecho catalítico asegura una medida representativa de la temperatura de la muestra. Desde la salida del reactor hasta la entrada al cromatógrafo de gases, todas las líneas se encuentran calefactadas.

3) Análisis de los productos de reacción. Los efluentes del reactor se analizaron mediante un cromatógrafo de gases (Varian 3400Cx). Una columna empaquetada Porapak Q y un tamiz molecular 5 Å conectadas a un detector de conductividad térmica (TCD) permite el análisis de los gases ( $H_2$ ,  $N_2$ , CO,  $CH_4$ ,  $CO_2$ ). Para los análisis cromatográficos se usó  $N_2$  como patrón interno y se siguió el programa de temperatura siguiente: 498 K (4 h), 1 K/min, 523 K (4 h), 1 K/min, 548 K (4 h), 1 K/min, 573 K (4 h), 1 K/min, 603 K (4 h).

### 3.2. Metodología de medida

Los catalizadores (200 mg, tamaño de partícula: 0.20-0.50 mm) se diluyeron con SiC (0.25-0.30 mm) en una relación al doble de volumen de catalizador para evitar puntos calientes. Antes de la medida, las muestras se secaron “in situ” a 393 K (10 K/min) durante 1 h, bajo caudal de  $N_2$  (50 ml/min). A continuación se llevó a cabo la activación, que consistió en la reducción con una corriente de hidrógeno (10%  $H_2/N_2$ , 50ml/min) a 523 K (5 K/min) durante 2 horas. La actividad se midió usando un flujo total de gases de alimentación de 71 ml/min ( $GHSV = 14000\ h^{-1}$ ) y un intervalo de temperaturas comprendido entre 498- 603 K. La composición de la mezcla gaseosa que llega al reactor (tabla 2) simula los resultados obtenidos en el reformado oxidativo de hidrocarburos pesados.

**Tabla 2.** % molar de la alimentación

$H_2$	28%
$CH_4$	0,1%
CO	4,4%
$CO_2$	8,7%
$N_2$	29,2%
$H_2O$	29,7%

El análisis de los productos se realizó mediante un cromatógrafo de gases (Varian 3400Cx). Una columna empaquetada Porapak Q y un tamiz molecular 5 Å conectadas a un detector de conductividad térmica (TCD) permite el análisis de

los gases ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ ). Para los análisis cromatográficos se usó  $N_2$  como patrón interno y se siguió el programa de temperatura siguiente: 498 K (4 h), 1 K/min, 523 K (4 h), 1 K/min, 548 K (4 h), 1 K/min, 573 K (4 h), 1 K/min, 603 K (4 h).

### 3.3. Análisis y tratamiento de datos

Los resultados de la integración de las áreas cromatográficas se introdujeron en una hoja de cálculo (Excel) que se diseñó con el objetivo de obtener la composición del gas de salida y, a partir de ésta, los parámetros cinéticos (conversión y selectividades) de una forma rápida y sencilla. Estos cálculos se realizaron según las siguientes expresiones:

$$X_{CO}(\%) = 100 \cdot \frac{(M_{CO})_{in} - (M_{CO})_{out}}{(M_{CO})_{in}} \quad [3.18]$$

donde

$X_{CO}$ : conversión de CO, en %

$(M_{CO})_{in}$ : moles de CO en la alimentación al reactor

$(M_{CO})_{out}$ : moles de CO en la corriente de productos

## 4. Bibliografía

1. Montaser, A.; Golightly, D. W. "Inductively coupled plasmas in analytical atomic spectrometry"; VCH Publishers Inc.: New York, 1987.
2. Boss, C. E.; Freeden, J. "Concepts, Instrumentation and Techniques in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry"; The Perkin Elmer Corporation: Norwalk (CT), 1990.
3. Hermana Tezanos, E.; Calvo Mondelo, F. Quím. Ind. 18, 1992, 5.
4. Haber, J. Pure Appl. Chem. 63 (9) 1991 1227.
5. Brunauer, S.; Emmett, H.; Teller, E. J. Am. Chem. Soc. 60 (1938), 309.
6. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniowska, T. Pure Appl. Chem. 57, (1985), 603.
7. Kelvin J. (Publisher under the name of Sir William Thompson). Phil. Mag. 1871, 42, 448.
8. Barret E. P.; Joyner L. S.; Halenda P. P. J Journal of the American Chemical Society 73 (1951) 373.
9. D. B. Williams y C. B. Carter, Transmission electron microscopy, Plenum cop., New York and London 1996.
10. Jenkins, R.; Snyder, R. L.. "Introduction to X-ray powder diffractometry", Jon Wiley & Sons Inc.: New York, 1996.
11. Suryanarayana, C.; Norton, M.G. "X-ray diffraction: a practical approach"; Plenum Press: New York 1998.
12. Perego, C. Catalysis Today 1998, 41, 251.
13. Warre, B. E. "X-ray diffraction"; Addison-Wesley: Reading 1969.
14. Nakamoto K., Infrared and Raman Spectr of Inorganic and Coordination Compounds Part A: Theory and Applications in inorganic Chemistry, 5<sup>a</sup> Ed John Wiley & Sons, New York, (1997)
15. Pretsch E., Clerc T, Seibl J., Somn W.; Tablas para determinación Estructural por métodos espectroscópicos, Springer, Barcelona (1998)
16. Wagner, C. D.; Davis, L. E.; Zeller, M. V.; Taylor, J. A.; Raymond, R. H.;

17. Fernandez García, M., "Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales", CSIC, Madrid (2003)
18. Gutiérrez, A. Martín-Gago, J.A.; Ferrer, S. La luz sincrotrón: una herramienta extraordinaria para la ciencia, *Apuntes de Ciencia y Tecnología*, N°12 (2004), 37-46
19. Fernández-García M., XANES analysis of catalytic systems under reactions conditions, *Catalysis Reviews* 44 [1] (2002) 59-121
20. Giannantonio, R., Ragain, F., Magni, P. "Dispersion measurement by the single introduction method coupled with the back-sorption procedure: a chemisorption and study of the different chemisorbed species." *Journal of Catalysis* 146 (1994) 103-115
21. Christman, K.R., Hydrogen effects in catalysis, pag 42-4, Marcel Dekker, New York, 1988.
22. Paál Z., Menon P.G., Hydrogen effects in metl-catalysis, *Catalysis Reviews, Science and Engineering* 25 (1983) 229-234
23. Lemaitre, J.L., Menon, P.G.; Delanaay, F., The measurement of catalysis dispersion, en "Characterization of heterogeneous catalysis" 299-365, Marcel Dekker, (2000)
24. Gervasini, A., Flego, C., Hydrogen adsorption and desorption on alumina supported platinum.multicomponent catalysis with a gas chromatographic pulse technique. *Applied Catalysis* 72 (1991) 153-163
25. Waugh, K.C., In situ study of catalysis. Application on methanol synthesis and ethylene epoxidation. *Applied Catalysis* 43 (1988) 315-338
26. Force, C., Ruiz-Paniego, A., Guil, J.M., Gatica, C., López-Cartes, C., Bernal, S., Sanz, J., Metal sintering in Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysis followed by HREM, <sup>1</sup>H-NMR and H<sub>2</sub> chemisorption. *Langmuir* 17 (2001) 2720-2726
27. Hurst, N. W., Gentry, S.J., Jones, A.; McNicol, B.D., *Catalysis Reviews, Science and Engineering* 24 (1982) 233
28. S, Sirijaruphan A, and Goodwin, J. G. Isotopes in heterogeneous catalysis. Chapter 7 (2006) 183.
29. Shannon, S. L. and Goodwin, J. G. Characterization of Catalytic Surfaces by Isotopic-Transient Kinetics During Steady-State Reaction. *Chemical Reviews* 95[3] (1995) 677-695.

# **Influencia del método de preparación en la estructura y actividad de catalizadores de Pt soportados en TiO<sub>2</sub>**

<b>1. Introducción.....</b>	<b>82</b>
<b>2. Experimental.....</b>	<b>83</b>
2.1 Preparación de catalizadores.....	83
<b>3. Resultados.....</b>	<b>87</b>
3.1 Caracterización de soportes y catalizadores.....	87
3.2 Actividad de los catalizadores en la reacción de desplazamiento de gas de agua.....	106
<b>4. Discusión.....</b>	<b>109</b>
<b>5. Conclusiones.....</b>	<b>115</b>
<b>6. Bibliografía.....</b>	<b>117</b>



## 1. Introducción

Como se ha indicado en el capítulo de introducción parece claro que, independientemente del mecanismo que actúe (asociativo o redox), la reacción de desplazamiento de gas de agua sobre catalizadores de metales nobles dispersos en óxidos metálicos transcurre de una forma bifuncional, es decir, con la participación tanto de la fase metálica como de los soportes. Por esta razón, el tipo y naturaleza de las interacciones establecidas entre la fase metálica y el soporte juegan un papel fundamental en la reactividad de este tipo de catalizadores. De este modo, el conocimiento de la influencia que tienen las propiedades fisicoquímicas de soportes y fases metálicas sobre la naturaleza de las interacciones metal-soporte que se establecen en los catalizadores, es de vital importancia para lograr sistemas catalíticos óptimos sobre los que llevar a cabo la reacción de gas de agua. Bajo esta perspectiva, el estudio de la influencia de la metodología de incorporación de Pt sobre el soporte resulta fundamental para optimizar y controlar el tipo y número de interacciones establecidas entre las partículas metálicas y el soporte. En los catalizadores soportados el método de incorporación del metal sobre la superficie del soporte es determinante en las características fisicoquímicas (dispersión, estructura, estado químico,...) y, consecuentemente, en la actividad de los mismos.

En este contexto, el principal objetivo de este capítulo es la determinación del efecto del método de preparación en la estructura y actividad de catalizadores basados en Pt soportados sobre el soporte TiO<sub>2</sub>. Para ello se han preparado catalizadores de Pt sobre TiO<sub>2</sub> mediante: impregnación, intercambio iónico, precipitación-depósito y fotodepósito. Los catalizadores preparados se han caracterizado detalladamente por diversas técnicas y se ha evaluado su comportamiento catalítico en la reacción de desplazamiento de gas de agua. El análisis y combinación de los datos de caracterización fisicoquímica y las medidas de actividad han permitido establecer los vínculos entre las propiedades interacciones Pt-soporte y su comportamiento catalítico en reacción.

## 2. Experimental

### 2.1 Preparación de catalizadores

En todos los catalizadores se utilizó como soporte óxido de titanio (IV) (100% anatasa suministrado por Alfa-Aesar (99,9% de riqueza) en forma de pellets. Este soporte fue tamizado en tamaños de partícula comprendidos entre 0,5 y 0,2 mm, y posteriormente se estabilizó térmicamente mediante un tratamiento de calcinación en aire a 473 K (1 K/min) durante 2 h. Previamente a su uso, los soportes calcinados de  $\text{TiO}_2$  se sometieron a un tratamiento térmico bajo vacío a 473 K durante una hora para limpiar la superficie de agua o carbonatos adsorbidos.

#### 2.1.1 Impregnación húmeda con mojado previo

Se preparó la primera serie de catalizadores mediante impregnación húmeda con mojado previo [1]. Una variable fundamental que determina la estructura y grado de dispersión de las partículas metálicas sobre el soporte es el precursor metálico utilizado en la impregnación. Por esta razón en este estudio se utilizaron tres tipos de precursores metálicos de platino con el fin de determinar la influencia del tipo de precursor metálico en la dispersión y actividad catalítica de los catalizadores Pt/ $\text{TiO}_2$  preparados:

- (a) sal aniónica:  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Johnson-Matthey, 40,78% en peso de Pt)
- (b) sal catiónica:  $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$  (Johnson-Matthey, 50,46% en peso de Pt)
- (c) sal neutra:  $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$  (Johnson-Matthey, 48% en peso de Pt), de forma abreviada Pt(ac)<sub>2</sub>.

Para la preparación de los catalizadores, el soporte fue humedecido previamente con agua en una relación de 1 ml  $\text{H}_2\text{O}/\text{g}_{\text{soporte}}$ . A continuación se añadió la disolución impregnante, con un volumen de 5 ml  $\text{H}_2\text{O}/\text{g}_{\text{cat}}$  conteniendo los precursores metálicos de Pt ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ,  $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$  o  $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ ), en la cantidad necesaria para que el contenido final en platino metálico fuera de 0.5% en peso. La impregnación se mantuvo durante 1 h a 343 K bajo agitación. Posteriormente, se retiró el exceso de agua mediante evaporación a presión reducida utilizando un rotoevaporador (Buchi-461). Los catalizadores fueron secados y calcinados en aire bajo la siguiente programación de temperaturas:

calentamiento (5 K/min) desde temperatura ambiente hasta 383 K, manteniéndose a esta temperatura durante 4 h. Tras secado el catalizador se calcinó elevando la temperatura hasta 474 K (1 K/min), manteniéndose a esta temperatura durante 8 h.

### 2.1.2 Intercambio Iónico

En este método, se intercambian iones del soporte por especies iónicas de precursores metálicos mediante impregnación. Básicamente consiste en poner en contacto el soporte con una disolución conteniendo los metales precursores, permitiendo que se alcance el equilibrio. El precursor que no se intercambia, o que no está fuertemente adsorbido, se elimina durante las etapas posteriores de lavado del catalizador.

Esta técnica es utilizada cuando el precursor metálico se puede intercambiar o adsorber fuertemente mediante fuerzas del tipo electrostáticas con el soporte. Las interacciones precursor-soporte establecidas durante el intercambio iónico están básicamente controladas por: (a) el estado de la superficie del soporte (carga superficial, propiedades ácido-base) y (b) por las características de la solución impregnante (pH, concentración de iones precursores metálicos, iones competitivos). El contenido final en fase activa del catalizador depende entonces de la capacidad de intercambio iónico del soporte y de las condiciones del intercambio. La cinética del intercambio iónico es generalmente muy rápida, sin embargo la difusión del precursor dentro de los poros es más lenta, lo cual puede derivar en una distribución no uniforme del precursor metálico sobre la superficie del soporte. Por ello es importante controlar el gradiente de concentración de la disolución, ya que es la fuerza impulsora del intercambio iónico.

El mecanismo de intercambio de iones puede ser tanto de complejos metálicos catiónicos como aniónicos, en función de la naturaleza del precursor y del pH de la solución. La polarización de la superficie del soporte cambia con el valor del pH de la disolución en función del punto isoeléctrico de dicho soporte. Esquemáticamente, si el pH de la disolución está por debajo del punto isoeléctrico (para la titania es ZPC = 6,0 [2]), entonces la superficie se encontrará cargada positivamente, por lo que atraerá hacia su superficie aniones, y al contrario cuando el pH es superior. Por lo tanto, hay que tener en cuenta el pH de la disolución del precursor, el tipo de ión de intercambio (aniónico o catiónico) y el punto isoeléctrico del soporte a la hora de elegir las condiciones de contacto.

El intercambio iónico en los catalizadores para la preparación de los catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub> se realizó en dos etapas [3]. En una primera etapa se realiza el primer contacto del soporte TiO<sub>2</sub> con una disolución acuosa del 1% en peso de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · 6H<sub>2</sub>O (Johnson-Matthey, 40,78% en peso de Pt) en una relación molar Pt/Ti = 0,00998. Este primer intercambio se realizó a temperatura ambiente durante una hora. Tras el intercambio, el catalizador se filtró y se sometió a un segundo intercambio durante 20 horas bajo las mismas condiciones que el anterior intercambio. Una vez finalizado el segundo intercambio el sólido fue filtrado, lavado y secado a 80° C y posteriormente reducido bajo caudal de hidrógeno (25 ml/min de H<sub>2</sub> (10%vol) en He) a 523 K durante una hora.

### 2.1.3 Precipitación-depósito

Este método consiste en la generación en el seno de una disolución, en la que se encuentra sumergido el soporte, de nanopartículas metálicas de platino mediante la reducción de precursores metálicos presentes en la disolución. Tras su generación, las nanopartículas se depositan sobre la superficie del soporte alcanzando elevados niveles de dispersión metálica [4-6]. Debido a que las nanopartículas tienen tendencia a aglomerarse para formar partículas de mayor tamaño durante el proceso de preparación, es importante controlar la velocidad de nucleación. Con esta idea se han utilizado dos métodos de precipitación de las partículas metálicas sobre el soporte TiO<sub>2</sub>:

(a) químico, utilizando etilenglicol como agente reductor. Debido a su débil potencial reductor y a su elevada viscosidad se puede ejercer un mayor control en la velocidad de crecimiento de las partículas metálicas [4].

(b) físico, utilizando una lámpara UV de alta presión de Hg (250 W) para efectuar la foto-reducción de los precursores metálicos presentes en disolución [5].

Para el caso de la precipitación-depósito por vía química, el soporte calcinado de TiO<sub>2</sub> se suspendió en agua en una relación de 7 ml de H<sub>2</sub>O por gramo de soporte. Sobre la suspensión se añadió posteriormente una solución de etilenglicol (en relación 20 ml por g de soporte) conteniendo el precursor de platino (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O, Johnson-Matthey, 40,78% en peso de Pt) en la cantidad necesaria para que el porcentaje final en peso de Pt alcanzado en el catalizador fuera de 0,5.

En este método es importante ajustar correctamente el pH de la disolución, ya que afecta al proceso de deposición de partículas metálicas de platino. El valor del pH varía la concentración local y composición de los iones de platino en la superficie de la titania, lo cual influye en la morfología y naturaleza de las especies que se depositen. Si la disolución de hexacloroplatino presenta un pH por encima del punto isoelectrico del TiO<sub>2</sub> (=6.0), entonces su superficie quedará cargada negativamente, lo que mantendrá a los aniones del precursor de platino (PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>) alejados de su superficie. Por ello, en la proximidad de la superficie de la titania la concentración local de aniones será baja, lo que favorecerá una velocidad de deposición baja con la consecuente aparición de partículas metálicas homogéneas de pequeño tamaño. Por esta razón, la precipitación se realizó en medio básico (pH=12) añadiendo NaOH 1M a la disolución de precipitación. La reducción de las especies precursoras de Pt se realizó calentando la disolución de precipitación a 403 K durante 2 h bajo agitación y reflujo. Tras este periodo, la disolución se filtró en placa porosa y se lavó en caliente para eliminar los restos de Cl<sup>-</sup>. A continuación, el sólido filtrado, se secó en aire bajo la siguiente programación de temperaturas: calentamiento (1 K/min) desde temperatura ambiente hasta 373 K manteniéndose a esta temperatura durante 4 h. Tras el secado, el catalizador se calcino en aire a 473 K (1 K/min), manteniéndose a esta temperatura durante 2 h.

En el caso de la precipitación-depósito por vía física, el soporte calcinado de TiO<sub>2</sub> se suspendió en una disolución acuosa de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, en una relación de 100 ml de disolución por g de soporte, con la cantidad necesaria para obtener un 0.5% en peso de Pt. Al igual que lo comentado para el caso de la precipitación química, en esta metodología también es importante ajustar correctamente el pH de la disolución, ya que afecta al proceso de deposición de las partículas metálicas de platino. Para ello la precipitación se realizó en medio básico (pH = 12) añadiendo NaOH 1M a la disolución de precipitación. La reducción de las especies precursoras de Pt se realizó iluminando la disolución de precipitación a temperatura ambiente con una lámpara UV de alta presión de Hg (Phillips 250 W) durante 6 h bajo agitación. Tras la precipitación, los sólidos fueron filtrados y lavados a temperatura ambiente hasta la completa eliminación de los iones Cl<sup>-</sup>. A continuación, el sólido filtrado, se secó y calcinó en aire bajo la siguiente programación de temperaturas: calentamiento (1 K/min) desde temperatura

ambiente hasta 373 K manteniéndose a esta temperatura durante 10 h. Tras el secado la calcinación se llevo a cabo a 473 K (1 K/min) durante 10 h.

En la Tabla 1 se recoge la nomenclatura utilizada para los catalizadores preparados en este capítulo en función de la metodología y del tipo de precursor utilizado para el método de impregnación.

**Tabla 1.** *Nomenclatura de catalizadores en función de la metodología utilizada.*

Impregnación			Int. Iónico	Precip.-Depósito	
Prec. Anionico	Prec. Catiónico	Prec. Neutro		Químico	Físico
I-Cl	I-N	I-ac	I-I	PD-Q	PD-F

### 3. Resultados

#### 3.1 Caracterización de soportes y catalizadores

##### 3.1.1 Análisis Químico ICP-AES

La relación porcentual en peso del platino incorporado que componen los catalizadores estudiados en este capítulo se determinó por espectrometría de emisión atómica después de la calcinación de éstos. En la Tabla 2 se presenta el contenido en Pt, expresado como porcentaje en peso, en los catalizadores calcinados.

**Tabla 2.** *Porcentaje en peso de Pt en los catalizadores calcinados*

	I-Cl	I-ac	I-N	I-I	PD-Q	PD-F
Pt (% peso)	0.4	0.4	0.3	1.9	0.2	0.5

Se comprueba que existen claras diferencias en la cantidad de Pt depositada en los catalizadores en función de la metodología de preparación utilizada. Los métodos de preparación con los que se consigue una concentración de Pt próxima a la nominal son con los de fotodeposición e impregnación. En esta

última metodología es importante destacar que la mayor cantidad de Pt depositado se consigue con la utilización de precursores aniónicos (I-Cl) o neutros (I-ac). En el extremo opuesto se encuentra el catalizador preparado mediante precipitación-deposición química (Pt-Q, Tabla 2) que presenta la menor cantidad de Pt depositada de entre los catalizadores de la serie. Por contra, el catalizador preparado mediante la metodología de intercambio iónico (I-I, Tabla 2) presenta una concentración de Pt cuatro veces por encima del valor nominal deseado. Del análisis químico de las aguas madres de la disolución impregnante tras el contacto con el soporte, se comprueba que el intercambio de las especies de platino con el soporte se produce mayoritariamente tras el primer contacto con el que se deposita más del 90% del platino finalmente incorporado en el catalizador.

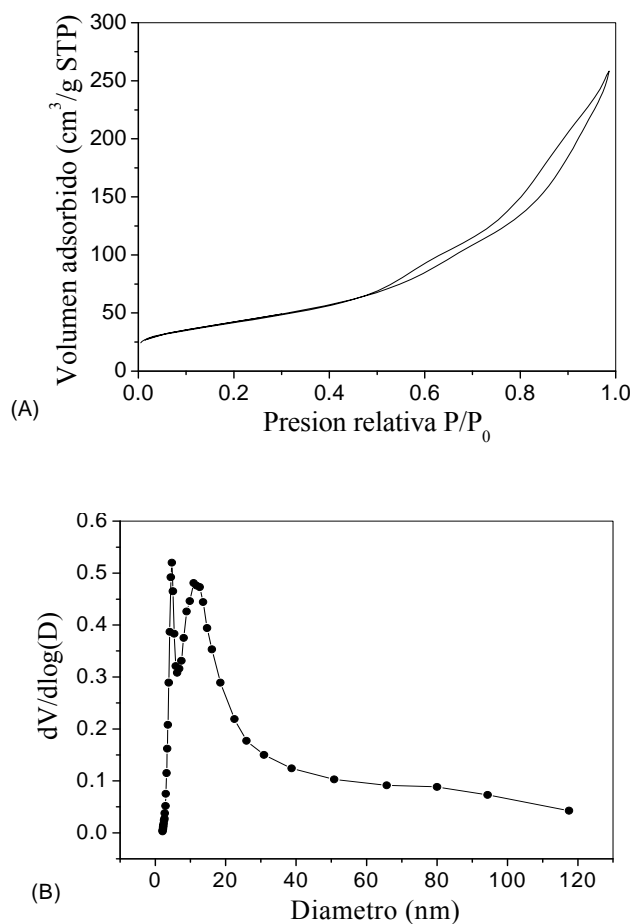
### 3.1.2 Análisis textural (Isoterma de adsorción de N<sub>2</sub>)

En la Figura 1A y B se muestra respectivamente la isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K y la distribución del tamaño de poro en la rama de desorción calculado por el método BJH para el soporte TiO<sub>2</sub> calcinado bajo aire a 473 K.

Como se observa en la Figura 1A, el soporte calcinado presenta una isoterma de tipo IV (según la IUPAC), característico de materiales mesoporosos [7] con un bucle de histéresis de tipo H3 característico a su vez de agregados de partículas laminares con poros con forma de hendidura de tamaño no uniforme [7].

En la Tabla 3 se resumen las principales características texturales que se extraen del análisis de las isotermas de adsorción sobre el soporte calcinado: área específica determinada por el método BET y volumen y diámetro de poro calculados por el método BJH en la rama de desorción. Como referencia también se incluyen las características texturales del soporte TiO<sub>2</sub> sin haber sido sometido al tratamiento térmico de estabilización mediante calcinación a 473 K.

El área específica del soporte TiO<sub>2</sub> calcinado a 473 K presenta un valor similar al del óxido original sin calcinar de lo que se deduce que el tratamiento térmico aplicado no produce cambios significativos en la textura del TiO<sub>2</sub> original.



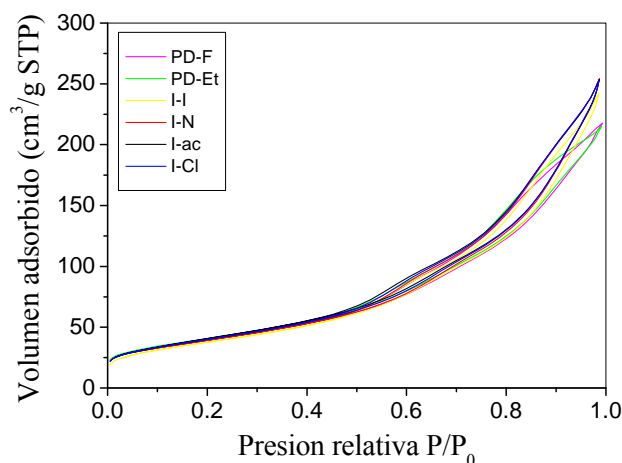
**Figura 1.** *Isoterma de adsorción de  $N_2$  a 77 K (A) y distribución de tamaño de poro (BJH) (B) para el soporte  $TiO_2$  calcinado a 473 K*

**Tabla 3.** *Área específica volumen y diámetro de poro para el soporte calcinado calculados a partir de los datos de las isotermas de absorción de  $N_2$  a 77 K*

Muestra	Superficie ( $m^2/g$ )	Volumen poro ( $cm^3/g$ )	Diámetro poro (nm)
$TiO_2$ - fresca	150	0.434	7.8
$TiO_2$ -c 473 K	154	0.401	8.7



Las características texturales de los catalizadores en estado calcinado se obtuvieron también mediante la realización de isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K. En la Figura 2 se muestran las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> para los catalizadores de esta serie. La comparación de las isothermas de adsorción de los catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub> con la del soporte (Figura 1 A) permite concluir que para ninguno de los catalizadores la introducción de Pt modifica significativamente el tipo y la forma de las isothermas de adsorción obtenidas en los soportes.



**Figura 2.** *Isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K para los diferentes catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub>*

En Tabla 4 se muestran los valores de área específica y volumen y diámetro de poro calculados por el método BJH en la rama de desorción para los catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub> sintetizados en este capítulo. Se observa que todos los catalizadores de la serie, excepto la muestra preparada por intercambio iónico (I-I) presentan unos valores de área y características morfológicas muy similares entre sí. De la comparación de los valores de superficie de los catalizadores con el valor obtenido con el soporte (Tabla 3) se deduce que la introducción del Pt produce una ligera disminución del área y volumen de poro del soporte tras la incorporación del metal.

**Tabla 4.** Área específica, volumen y diámetro de poro de los catalizadores calcinados calculados a partir de los datos de las isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77 K

Muestra	Superficie ( $m^2/g$ )	Volumen poro ( $cm^3/g$ )	Diámetro poro (nm)
I-Cl	149	0.392	8.9
I-ac	149	0.394	8.7
I-N	142	0.394	9.1
I-I	139	0.375	8.8
PD-Q	149	0.341	7.9
PD-F	144	0.339	8.1

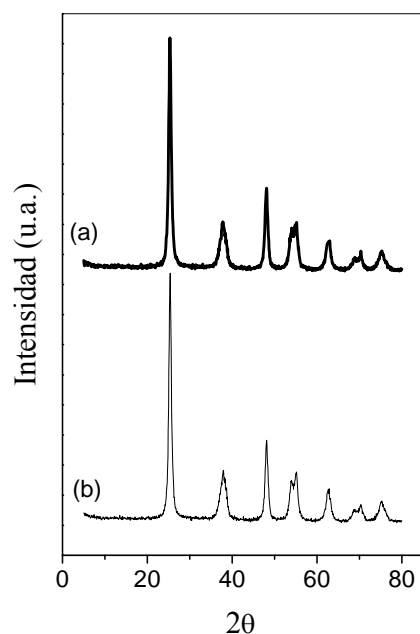
### 3.1.3 Difracción de Rayos X (DRX)

En la Figura 3 se muestran los difractogramas del soporte  $TiO_2$  calcinado a 473 K junto con la referencia del soporte de  $TiO_2$  sin haber sido sometido al tratamiento térmico de estabilización mediante calcinación. En el soporte se observan picos de difracción a  $25.3^\circ$ ,  $37.8^\circ$  y  $48.1^\circ$  característicos de  $TiO_2$  cristalino con estructura anatasa (JCPDS 84-1286).

En la Tabla 5 se resumen los diámetros medios de las partículas cristalinas de  $TiO_2$  calculados a partir de la ecuación de Scherrer utilizando el pico a  $25.3^\circ$ . Se observa que entre el soporte  $TiO_2$  de referencia sin calcinar y el calcinado a 473 K no hay diferencias importantes en los tamaños cristalinos de las partículas de  $TiO_2$ .

**Tabla 5.** Diámetros de partícula cristalina de  $TiO_2$  en los soportes obtenidos mediante la ecuación de Scherrer

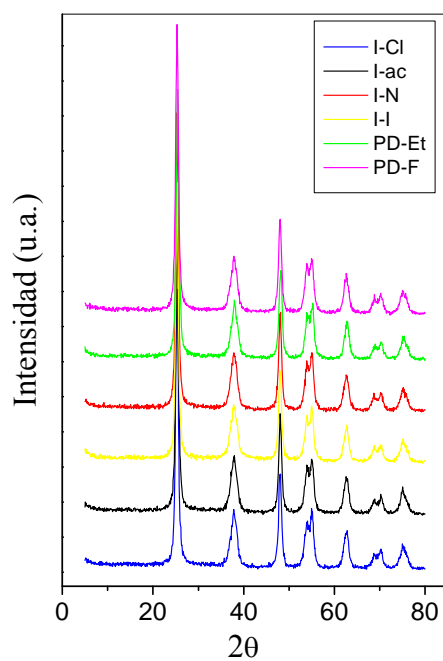
Muestra	$TiO_2(101)$ dp (nm)
$TiO_2$ - fresca	13.3
$TiO_2$ -c473K	13.8



**Figura 3.** Difractograma de rayos X del soporte TiO<sub>2</sub> (a) fresca y (b) calcinado a 473 K

En la Figura 4 se presentan los difractogramas obtenidos para los catalizadores de la serie. Al igual que lo observado en el caso del soporte, en los difractogramas de los catalizadores solo se detectaron reflexiones correspondientes a la estructura cristalina de TiO<sub>2</sub> de tipo anatasa. En ninguno de los catalizadores se detecta ninguna reflexión relacionada con fases cristalinas de platino, ya que la cantidad en todas ellas está por debajo del límite de detección de la técnica.

En la Tabla 6 se muestran los diámetros medios de las partículas cristalinas de TiO<sub>2</sub> para los catalizadores calcinados. Comparando los tamaños obtenidos para soporte y los catalizadores (Tabla 5 y Tabla 6), se comprueba que en el caso de los catalizadores se observa que la incorporación de Pt produce un ligero aumento en el tamaño de las partículas cristalinas del soporte calcinado de TiO<sub>2</sub>. Este resultado sugiere que la sinterización de la titania por efecto de la temperatura se ve favorecida cuando el Pt está disperso en su superficie.



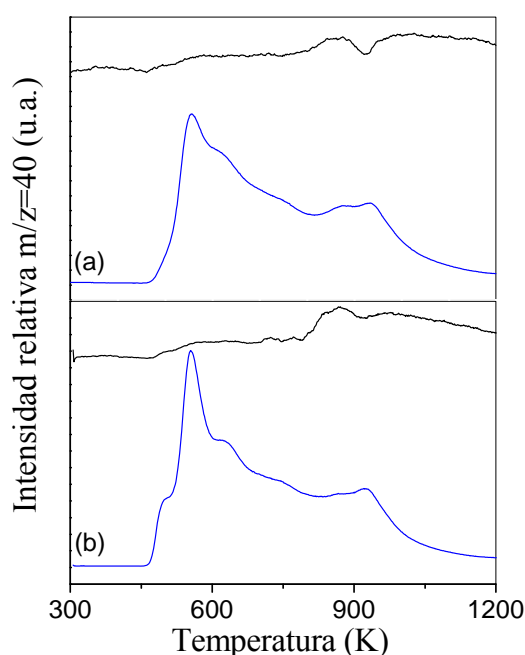
**Figura 4.** *Difractograma de rayos X de los diferentes catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub>*

**Tabla 6.** *Diámetros de partícula cristalina de TiO<sub>2</sub> en los catalizadores obtenidos mediante la ecuación de Scherrer*

Muestra	TiO <sub>2</sub> (101)
	dp (nm)
I-Cl	14.1
I-ac	13.9
I-N	14.1
I-I	14.5
PD-Q	14.5
PD-F	13.8

### 3.1.4 Reducción a Temperatura Programada (TPR-MS)

En la Figura 5 se muestran los perfiles de reducción a temperatura programada del soporte TiO<sub>2</sub> calcinado a 473 K junto con la referencia del soporte de TiO<sub>2</sub> sin calcinar. El seguimiento se realizó mediante la evolución, por espectrometría de masas, del consumo de hidrógeno ( $m/z = 2$ ) y producción de agua ( $m/z = 18$ ).



**Figura 5.** TPR-MS de los soportes TiO<sub>2</sub> (a) calcinado a 473 K y (b) sin calcinar Línea en negro  $m/z = 2$  Línea azul  $m/z = 18$ .

En los soportes de TiO<sub>2</sub>, calcinado y sin calcinar, se observa una primera pérdida de agua que se extiende desde 473 K hasta 773 K y que se encuentra relacionada con un proceso de deshidroxilación térmica de los grupos -OH de la superficie del óxido [8,9]. Ambos soportes presentan un pico de consumo de hidrógeno a 943 K relacionado con la reducción de las especies superficiales del óxido de titanio. La intensidad en el consumo de hidrógeno observada en ambos soportes indica un grado de reducción superficial similar en el soporte calcinado a 473 K respecto del TiO<sub>2</sub> sin calcinar. La no modificación de la capacidad de

reducción de la superficie del  $\text{TiO}_2$  tras la calcinación a 473 K puede estar relacionada con la ausencia de cambios en el tamaño de partícula cristalina del  $\text{TiO}_2$  tras el tratamiento térmico (ver apartado XRD), que es conocido que es el factor que mayor influencia ejerce en las características redox del  $\text{TiO}_2$ . [10].

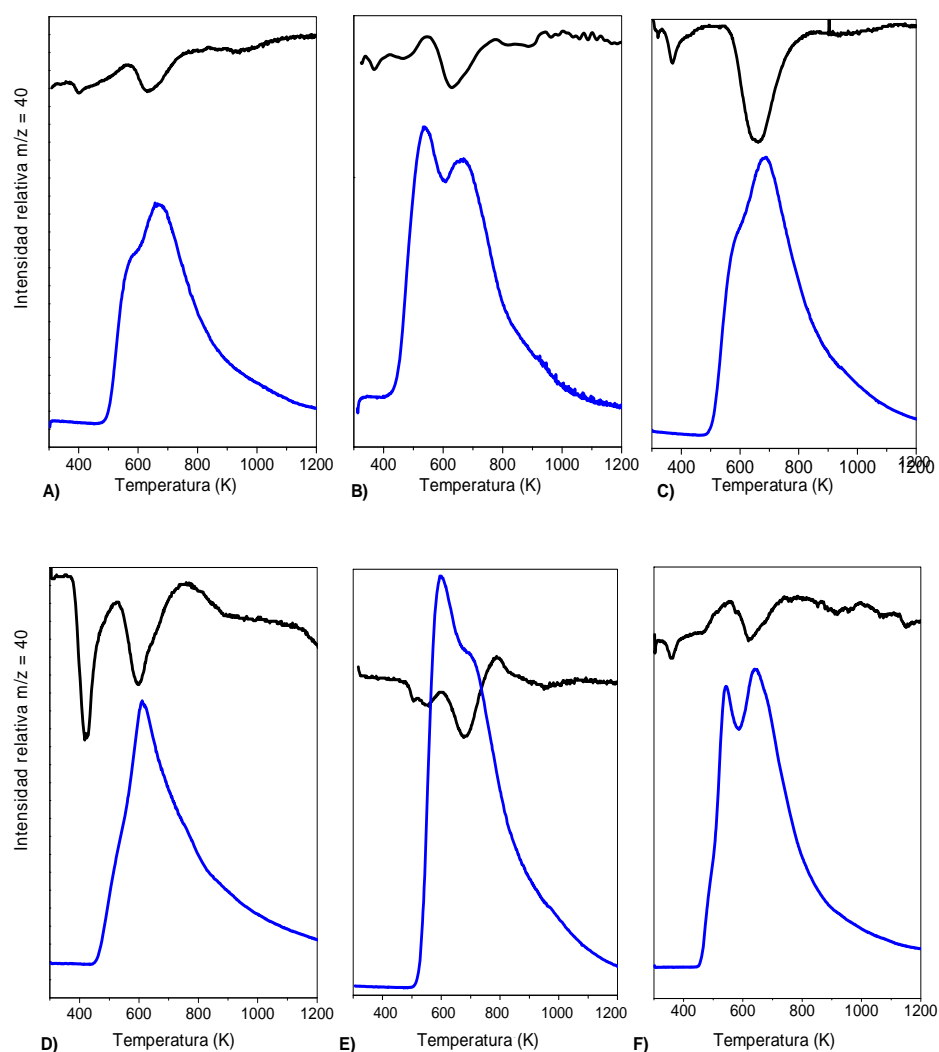
En la Figura 6 se muestran los perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores mediante el seguimiento de las masas de  $\text{H}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  por espectrometría de masas. En la Figura 6 se observa que en todos los perfiles de reducción de los catalizadores se pueden diferenciar tres consumos de hidrógeno a distintas temperaturas: uno alrededor de 373 K, un segundo entorno a 673 K y un último a 973 K. El primer consumo de hidrógeno a baja temperatura está relacionado con la reducción de las especies oxidadas/cloruradas de Pt [11], mientras que el segundo está relacionado con la reducción superficial del  $\text{TiO}_2$  facilitada por la presencia de metales nobles [12-15]. Por último, el consumo observado a elevada temperatura se asocia a la reducción superficial del óxido de titanio más alejado de las partículas de metal [16,17].

En los catalizadores preparados por impregnación (I-Cl, I-ac e I-N Figura 6 A, B y C), el primer consumo de hidrógeno se produce entre 373-395 K, no observándose diferencias importantes en la temperatura de reducción de las especies de platino en función del tipo de precursor metálico usado en el método de impregnación con mojado previo. Por otro lado, se comprueba que el consumo de hidrógeno a baja temperatura es el mas elevado para el catalizador preparado por intercambio iónico (I-I, Figura 6 D) debido a que la cantidad nominal de Pt en esta muestra es superior al resto de los catalizadores de la serie.

En la muestra PD-Q (Figura 6 E), el consumo de hidrógeno a 373 K es mas pequeño ya que por la metodología de incorporación del Pt utilizada, éste ya se encuentra mayoritariamente en forma metálica en la superficie del catalizador. Por el contrario, en el caso de la muestra PD-F (Figura 6 F) aparece un consumo de hidrógeno a baja temperatura relacionado con la reducción del Pt, lo que indica que con esta metodología de preparación, el platino no se depositó totalmente en fase metálica.

En relación al consumo de hidrógeno entorno a 673 K asociado a la reducción del soporte de titania, se observa que en el caso del catalizador I-ac (Figura 6 B) la reducción superficial del soporte comienza a una temperatura ligeramente inferior en comparación con el resto de los catalizadores de la serie.

Por otro lado, se comprueba que la reducción del soporte es superior para los catalizadores preparados por intercambio iónico e impregnación con precursor catiónico (Figura 6 D y Figura 6 C respectivamente) en comparación con el resto de catalizadores estudiados.



**Figura 6.** TPR-MS de los catalizadores: *I-Cl* (A), *I-ac* (B), *I-N* (C), *I-I* (D), *PD-Q* (E) y *PD-F* (F) Línea en negro  $m/z = 2$  Línea azul  $m/z = 18$ .

### 3.1.5 Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) de CO quimisorbido

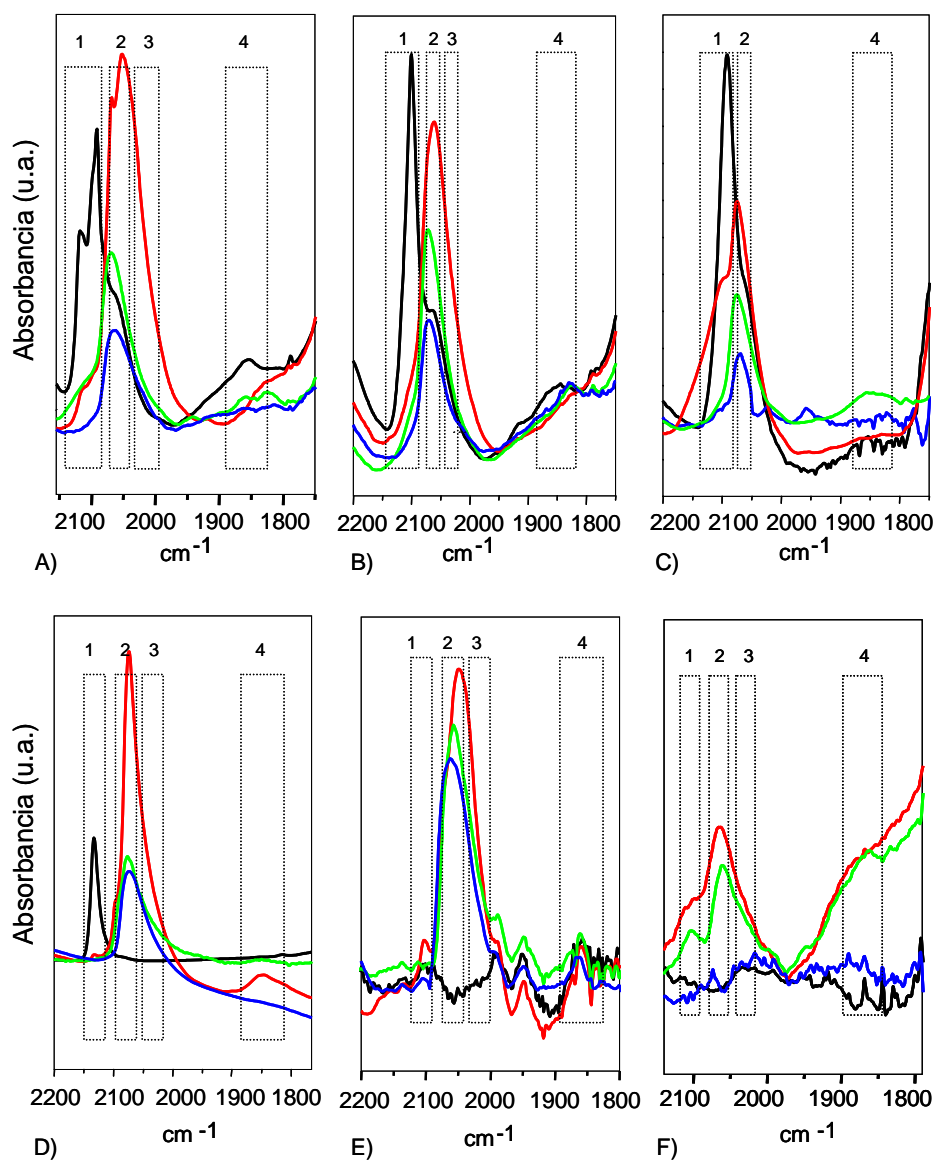
Se realizó la quimisorción de CO sobre los catalizadores calcinados y reducidos a distintas temperaturas (453 K, 553 K y 653 K) con el fin de conocer la dispersión y grado de interacción de las especies de platino con el soporte. Mediante el análisis de la frecuencia de vibración de las moléculas de CO quimisorbidas se pueden estudiar estas interacciones ya que la frecuencia de vibración se ve afectada por el estado de oxidación y la morfología de las partículas de platino. La interacción del CO con el átomo de Pt se suele describir mediante el modelo de orbitales moleculares de Blyholder [18,19]. El enlace entre el Pt y el CO quimisorbido se realiza a través de los orbitales  $5\sigma$  enlazantes y  $2\pi^*$  antienlazantes del CO y los orbitales  $d$  del Pt. La interacción  $CO5\sigma$ -Pt es donadora de electrones desde el carbono al platino y fortalece el enlace Pt-CO. Por otro lado, la interacción  $CO2\pi^*$ -Pt corresponde con una transferencia electrónica desde un orbital  $d$  lleno del Pt al orbital vacío  $2\pi^*$  antienlazante del CO, lo que debilita el enlace CO. Por lo tanto, cambios en la retrodonación por parte del Pt se traducen en una variación de la frecuencia de vibración de CO. Este grado de retrodonación es sensible al estado de oxidación del Pt, ya que cuanto más reducido está el Pt mayor es el grado de donación sobre el CO. Generalmente el CO quimisorbido linealmente sobre especies metálicas de Pt aparece a frecuencias de vibración  $\nu(CO)$  inferiores a  $2100\text{ cm}^{-1}$  mientras que para las adsorbidas sobre  $Pt^{\delta+}$  aparecen a frecuencias de vibración  $\nu(CO)$  superiores a  $2100\text{ cm}^{-1}$  [20,21]. Además de las bandas de CO quimisorbido linealmente sobre especies metálicas de Pt, también pueden aparecer bandas de vibración entre  $1860$ - $1780\text{ cm}^{-1}$  características de especies CO puente unidas a dos átomos de Pt.

En la Figura 7 se muestran los espectros infrarrojo de CO quimisorbido sobre los catalizadores calcinados y reducidos a distintas temperaturas. En todos los espectros de la Figura 7 se pueden distinguir cuatro regiones en las bandas de adsorción de CO sobre diferentes tipos de Pt: (1) bandas a números de onda entorno a  $2100\text{ cm}^{-1}$  asociadas a la adsorción de CO sobre óxido de platino [22,23] o sobre centros reducidos del soporte ( $Ti^{3+}$ ) [24]; (2) banda a  $2065\text{ cm}^{-1}$  asociada a CO adsorbido linealmente sobre átomos metálicos de Pt; (3) bandas a números de onda comprendidos entre  $2036$  y  $2045\text{ cm}^{-1}$ , relacionadas con CO adsorbido linealmente a átomos de platino metálico de baja coordinación, es decir, sobre



partículas metálicas de muy pequeño tamaño [25] y (4) la banda a 1850 cm<sup>-1</sup> característica de moléculas de CO adsorbidas en forma de puente sobre átomos metálicos de platino [26]. La Tabla 7 resume las frecuencias de vibración de CO encontradas los catalizadores calcinados y reducidos a 453, 553 y 653 K.

La muestra calcinada del catalizador I-Cl (Figura 7A) presenta, de acuerdo a las frecuencias de vibración del CO quimisorbido sobre su superficie, dos tipos de especies de Pt oxidadas (correspondientes a las bandas a 2116 y 2093 cm<sup>-1</sup>) y especies de platino metálico (banda a 2062 cm<sup>-1</sup> y la banda 1850 cm<sup>-1</sup> correspondiente a CO puente). Tras la reducción con hidrógeno a 453 K, se observa un aumento notable en la intensidad de la banda de absorción correspondiente a CO quimisorbido sobre Pt<sup>0</sup> (2066 cm<sup>-1</sup>) y un decrecimiento en la intensidad de las bandas relacionadas con las especies oxidadas (2092 cm<sup>-1</sup> y 2111 cm<sup>-1</sup>), lo que es indicativo de la reducción de la práctica totalidad de las especies de óxido de platino presentes en el catalizador calcinado a esta temperatura de reducción. Sobre esta muestra también se distingue una banda adicional a 2045 cm<sup>-1</sup> que según bibliografía [23], se debe a moléculas quimisorbidas de CO sobre partículas de Pt metálico de muy pequeño tamaño. Tras el tratamiento de reducción a 553 K, la banda de absorción asociada a la presencia CO quimisorbido sobre Pt<sup>0</sup> (2069 cm<sup>-1</sup>) disminuye en intensidad y la correspondiente a CO quimisorbido sobre pequeñas partículas de Pt (2045 cm<sup>-1</sup>) desaparece, fenómenos ambos indicativos de: una posible sinterización térmica de las partículas metálicas de platino, una posible modificación electrónica de la fase metálica o un recubrimiento de especies del soporte sobre la fase metálica. Cuando la temperatura de reducción aumenta hasta 653 K, se observa la desaparición de la banda a 2111 cm<sup>-1</sup> y una menor intensidad de la banda correspondiente a CO linealmente quimisorbido sobre Pt metálico (2069 cm<sup>-1</sup>) indicativos de que con el aumento en la temperatura de reducción se puede estar incrementando el fenómeno de sinterización de las partículas de Pt.



**Figura 7.** Espectros FTIR de CO quimisorbido sobre los catalizadores I-Cl (A), I-N (B), I-ac (C), I-I (D), PD-F (E) y PD-Q (F) en estado calcinado (negro) y reducidos a 453 (rojo), 553 (verde) y 653 K (azul)

**Tabla 7.** Frecuencias de vibración de CO quimisorbido sobre Pt en los catalizadores calcinados y reducidos a 453, 553 y 653 K.

Catalizador		v CO (cm <sup>-1</sup> )			
		Pt <sup>δ+</sup> -CO		Pt <sup>0</sup> -CO	Pt-CO-Pt
I-Cl	Calcinada	2116	2093	2062	1850
	R453	2112		2066 (2045)	1850
	R553	2112	2093	2069	1850
	R653	----		2069	1850
I-ac	Calcinada	2094		2070	----
	R453	2094		2074	----
	R553	----		2075	1845
	R653	----		2074	----
I-N	Calcinada	2100		2065	1853
	R453	----		2062 (2036)	----
	R553	----		2071	1827
	R653	----		2071	1827
I-I	Calcinada	2130		----	----
	R453	2130	2092	2068 (2044)	1835
	R553	2092		2072 (2004)	1835
	R653	----		2072	----
PD-Q	Calcinada	----		----	----
	R453	2105		2065 (2043)	----
	R553	2105		2065 (2043)	1860
	R653	----		----	----
PD-F	Calcinada	----		----	----
	R453	2104		2056 (2036)	1862
	R553	----		2060 (2036)	1862
	R653	----		2063	1862

Las especies de Pt detectadas en el catalizador calcinado I-N (Figura 7 B) son similares a las observadas en el catalizador anteriormente analizado (I-Cl, Figura 7 A). Sobre el catalizador I-N tras tratamiento de reducción a 453 K se

observan únicamente bandas de absorción correspondientes a CO quimisorbido sobre especies metálicas de Pt ( $2062$  y  $2036\text{ cm}^{-1}$ ), indicativo de la total reducción de las especies de óxido de platino presentes en el catalizador calcinado. En el espectro FTIR registrado a esta temperatura, aparece una zona de absorción relacionada con CO quimisorbido sobre partículas de Pt de pequeño tamaño ( $2036\text{ cm}^{-1}$ ), banda que desaparece al aumentar la temperatura de reducción a  $553\text{ K}$  (debido probablemente a la sinterización de estas partículas de pequeño tamaño). El aumento en la temperatura de reducción provoca, al igual que en el caso del catalizador I-Cl, un descenso en las bandas de absorción de CO quimisorbido sobre las partículas metálicas de platino a medida que aumenta la temperatura de reducción. Esta observación es consecuencia del menor número de centros metálicos disponibles para la quimisorción de CO con el aumento en la temperatura de reducción a causa de posibles procesos de sinterización térmica de las partículas metálicas de platino, modificación electrónica o recubrimiento con especies de soporte.

En la muestra I-ac en estado calcinado (Figura 7 C) aparecen bandas de absorción a  $2094\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a moléculas de CO adsorbidas sobre especies oxidadas de Pt y una banda de absorción a  $2070\text{ cm}^{-1}$  característica de especies metálicas de platino. Tras el tratamiento de reducción a  $453\text{ K}$  se observa una reducción parcial de las especies oxidadas de Pt ( $2094\text{ cm}^{-1}$ ) y un aumento notable en las bandas de absorción asociadas a CO quimisorbido linealmente sobre especies metálicas de Pt ( $2074\text{ cm}^{-1}$ ). No se observan sobre esta muestra reducida bandas de absorción de CO quimisorbido sobre átomos de metal formando partículas de muy pequeño tamaño ( $2036\text{ cm}^{-1}$ ). El aumento en la temperatura de reducción por encima de  $453\text{ K}$  produce, como en los casos anteriores, un descenso importante en la intensidad de las bandas de absorción de CO sobre centros metálicos de Pt. Esta muestra, en comparación con las otras preparadas por impregnación (I-Cl y I-N), presenta la mayor reducción relativa en el número de centros metálicos disponibles para la quimisorción de CO con el aumento en la temperatura de reducción.

El catalizador calcinado I-I (Figura 7 D) presenta una banda de absorción intensa a  $2100\text{ cm}^{-1}$  característica de CO adsorbido sobre especies de Pt oxidadas. Tras el tratamiento de reducción a  $453\text{ K}$  aparece una banda intensa a  $2069\text{ cm}^{-1}$  que se corresponde con CO linealmente quimisorbido sobre especies de platino

metálico y otra menos intensa a 2030 cm<sup>-1</sup> relacionada con la quimisorción de CO sobre pequeñas partículas de Pt metálico. No se detectan especies de platino parcialmente oxidadas lo que indica la total reducción del platino a esta temperatura. Como se observó en los catalizadores anteriores, el aumento en la temperatura de reducción por encima de 473 K produce un descenso en la intensidad de las bandas de absorción de CO sobre las especies metálicas de Pt, indicativa de que en este sistema también se pueden estar produciendo fenómenos de sinterización térmica con el aumento en la temperatura de reducción.

El catalizador calcinado PD-F (Figura 7 E) presenta sólo una banda de absorción de baja intensidad a 1937 cm<sup>-1</sup> característica de CO adsorbido sobre partículas de Pt de muy pequeño tamaño con fuerte interacción con el soporte [25]. En esta muestra tras la reducción a 453 K se detecta un notable aumento en la intensidad de la banda de absorción correspondiente a CO quimisorbido sobre Pt<sup>0</sup> (2069 cm<sup>-1</sup>). En este catalizador también se observa un descenso en la intensidad de las bandas de absorción de CO sobre las especies metálicas de platino con el aumento en la temperatura de reducción. No obstante, este catalizador es el que presenta la pérdida de intensidad de la banda de absorción de CO sobre metal con el aumento de la temperatura de reducción menos acusado de entre los catalizadores de la serie.

Los espectros de la muestra PD-Q (Figura 7 F) no presenta, en estado calcinado, bandas de absorción de CO quimisorbido sobre especies de Pt. Este hecho puede ser consecuencia de la baja intensidad de los espectros asociada a la baja cantidad de Pt presente en este catalizador (0.2 % peso, Tabla 2). Tras el tratamiento de reducción aparecen bandas de CO adsorbido sobre Pt metálico (2065, 2036 y 1860 cm<sup>-1</sup>) y una banda a 2105 cm<sup>-1</sup> que se relaciona con CO adsorbido sobre Ti<sup>3+</sup> especies del soporte.

Se observa en los espectros de todos los catalizadores un ligero aumento en la frecuencia de vibración CO al aumentar la temperatura de reducción. Este resultado puede deberse a dos motivos, uno provocado por el crecimiento de la partícula de Pt inducido por un proceso de sinterización térmica, o a un aumento en el acoplamiento dipolo-dipolo de la molécula de CO como consecuencia de mayor grado de recubrimiento de CO sobre la partícula.

### 3.1.6 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Las especies químicas de Pt y Ti y las relaciones atómicas existentes en la superficie de los catalizadores en estado oxidado y reducido se evaluaron mediante la técnica XPS. Para ello se analizaron los niveles energéticos Pt 4f y Ti 2p de todas las muestras. La Tabla 8 presenta las energías de ligadura obtenidas para el nivel Pt 4f así como las relaciones atómicas superficiales Pt/Ti calculadas por esta técnica.

**Tabla 8.** Energías de ligadura del nivel Pt 4f y relaciones atómicas superficiales obtenidas por XPS para los catalizadores calcinados y reducidos a 523 K.

Muestra	B.E. (eV) Pt4f <sub>7/2</sub>		Relación atómica Pt/Ti		
			XPS		bulk
	Calcinada	Reducida	Calcinada	Reducida	
I-Cl	72.7 (65)	70.9 (57)	0.009	0.004	0.0016
	73.2 (35)	72.4 (43)			
I-ac	72.7 (65)	71.1 (53)	0.0068	0.0068	0.0016
	73.2 (35)	72.3 (47)			
I-N	71.9 (60)	70.8 (55)	0.0031	0.0009	0.0012
	73.2 (40)	72.2 (45)			
I-I		70.9 (48)	0.035	0.02	0.0076
		72 (52)			
PD-Q	70.49	70.23	0.0012	0.0018	0.0008
PD-F	71.8 (92)	70.8 (34)	0.0075	0.0025	0.002
	72.8 (8)	72.3 (64)			

El espectro de los catalizadores calcinados se observa que el pico del nivel Pt 4f<sub>7/2</sub> presenta un perfil asimétrico que se resuelve en tres componentes con energías de ligadura entre 70.8-71.1, 72.3-72.8 y 73.2 eV. La componente a mayor energía de ligadura (73,4 eV) se relaciona con especies de platino oxidado [27] mientras que las comprendidas entre 70.6 y 72.8 eV se relacionan con especies de platino metálico con diferente grado de reducción e interacción con el soporte [28,29]. La fuerte interacción de las especies metálicas de platino con el soporte provoca la polarización electrónica de las partículas metálicas debido a una

donación de electrones desde el platino al soporte, de tal manera que estas especies de platino están presentes como Pt<sup>δ+</sup>.

El análisis de los porcentajes de especies asociadas a las componentes del nivel Pt 4f<sub>7/2</sub> (Tabla 8) indican que en los catalizadores calcinados preparados por impregnación (I-Cl, I-N, I-ac) las especies de platino se encuentran en forma oxidada (73,2 eV) y en forma metálica interaccionando con el soporte (71.9-72.7 eV). En estas muestras no se observan diferencias significativas en la distribución de ambos tipos de especies con el tipo de precursor utilizado en la impregnación. Para la muestra calcinada PD-Q aparece una componente a 70.5 eV característica de especies metálicas de Pt. En este catalizador hay que señalar que debido a su bajo contenido en Pt, el espectro presentó una señal baja, lo que complica la deconvolución de los espectros. No obstante, la baja energía de ligadura a la que se detecta la débil señal del pico parece indicar que la asignación a especies reducidas de Pt se puede realizar sin ninguna duda. La muestra calcinada preparada por fotodeposición (PD-F) presenta mayoritariamente (92%) especies reducidas de Pt interaccionando con el soporte (71.8 eV) y una pequeña contribución (8%) de especies oxidadas de Pt (72.8 eV). Las relaciones atómicas superficiales Pt/Ti de los catalizadores calcinados muestran un orden de exposición superficial de Pt creciente según el orden: I-Cl > I-ac > I-N > PD-F > PD-Q.

Los cambios químicos en los catalizadores después del proceso de reducción a 523 K fueron también investigados por XPS. Los catalizadores reducidos presentan picos en el nivel Pt 4f<sub>7/2</sub> a energías de ligadura comprendidas entre 70.9 y 72.3 eV características, como indicamos anteriormente, de especies metálicas con diferente interacción con el soporte de TiO<sub>2</sub>. La proporción de especies metálicas con mayor interacción con el soporte varían en los catalizadores de la serie, aumentando en el orden: PD-F > I-I > I-ac > I-N > I-Cl. Destaca el hecho de la ausencia de este tipo de especies en el catalizador PD-Q que tras reducción sólo presenta especies de Pt metálico (70.9 eV).

Las relaciones atómicas superficiales Pt/Ti de los catalizadores reducidos, también presentadas en la Tabla 8, muestran un orden de exposición superficial de Pt que aumenta de acuerdo al orden siguiente: I-ac > I-Cl > I-I > PD-Q > PD-F > I-N. A excepción de las muestras I-ac y PD-Q, en todos los restantes catalizadores se observa una disminución de la relación atómica superficial Pt/Ti en comparación con los catalizadores calcinados que es indicativo de una posible sinterización

térmica de las partículas metálicas durante el proceso de reducción. La pérdida de señal tras la reducción es especialmente significativa para las muestras I-N e I-Cl (Tabla 8).

### 3.1.7 Quimisorción de hidrógeno

La cantidad de átomos de platino expuestos en la superficie de los catalizadores reducidos a 523 K se han calculado a partir de los datos de quimisorción de hidrógeno a temperatura ambiente.

En la Tabla 9 se muestran los valores de dispersión metálica de platino en porcentaje de átomos metálicos expuestos en la superficie respecto del total añadido a los catalizadores. Se ha calculado también el tamaño medio de las partículas metálicas de Pt a partir de los datos de dispersión utilizando la ecuación [4.1] [26]:

$$Dp = \frac{6 \times M}{D \times N_A \times \sigma \times \rho} \quad [4.1]$$

Siendo:

$Dp$  = tamaño medio partícula metálica

$D$  = dispersión del metal (%)

$M$  = peso atómico del metal (g/mol)

$N_A$  = número de Avogadro (átomo/mol)

$\sigma$  = superficie de átomo metálico (nm<sup>2</sup>/átomo)

$\rho$  = densidad del metal (g/nm<sup>3</sup>)

De los valores presentados en la Tabla 9, se comprueba que existen diferencias en el grado de dispersión de la fase metálica de Pt en función del método de preparación empleado. El mayor grado de dispersión de platino se consigue con el método de impregnación seguido por el de fotodepósito, el de precipitación-depósito y por último por el de intercambio iónico con el que se alcanza la mitad de dispersión metálica que la lograda con los métodos de impregnación. Comparando los resultados obtenidos para los tres catalizadores preparados por el método de impregnación, se comprueba que presentan valores



similares de dispersión metálica a pesar de la diferente naturaleza de los precursores catiónicos utilizados en la impregnación.

**Tabla 9.** Valores de dispersión y de tamaño de partícula de Pt en los catalizadores reducidos

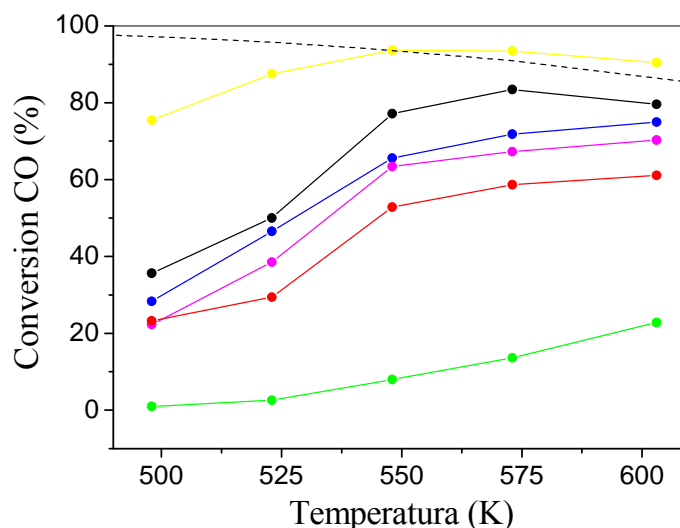
Catalizador	Dispersión Pt (%)	Dp (nm)
Pt-Cl	60	2.5
Pt-N	59	2.5
Pt-Ac	61	2.5
I-I	30	5.0
PD-Q	41	3.7
PD-F	57	2.6

### 3.2 Actividad de los catalizadores en la reacción de desplazamiento de gas de agua

La Figura 8 muestra el grado de conversión de CO obtenido tras ensayar la reacción de desplazamiento de gas de agua sobre los catalizadores de Pt reducidos previamente al ensayo de actividad a 523 K bajo un caudal gaseoso de 30 ml/min de H<sub>2</sub> (10% vol) en N<sub>2</sub> durante 60 min. Los ensayos de actividad fueron realizados usando 200 mg de catalizador, con una relación molar de alimentación H<sub>2</sub>O/CO=6.9 a presión atmosférica y una velocidad espacial de paso de GHSV = 21200 lh<sup>-1</sup>kg<sup>-1</sup>.

Como se observa en la Figura 8, se encuentran diferencias importantes en la actividad de los catalizadores de Pt soportados sobre TiO<sub>2</sub> en función del método utilizado en la preparación de los catalizadores. Así, el mayor nivel de conversión de CO se encuentra para la muestra preparada por intercambio iónico (I-I) mientras que por el contrario, el preparado por el método de precipitación deposición (PD-Q) es el catalizador sobre el que se obtiene un menor nivel de conversión en el intervalo de temperaturas estudiado. A partir de 550 K todos los catalizadores, excepto la muestra PD-Q, presentan un menor incremento en el nivel de conversión

de CO con el aumento de temperatura indicativo de fenómenos difusionales a alta temperatura o a fenómenos de desactivación térmica.



**Figura 8.** Conversión de CO en la reacción de desplazamiento de gas de agua sobre los catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub> de la serie (condiciones de reacción: presión total = 1 atm, GHSV = 21200 l h<sup>-1</sup> kg<sub>cat</sub><sup>-1</sup>). I-I (amarillo), I-ac (negro), I-Cl (azul), PD-F (rosa), I-N (rojo) y PD-Q (verde). La línea de puntos representa la conversión en el equilibrio.

Como los catalizadores poseen diferencias en el nivel de dispersión de las especies metálicas de platino, los resultados de actividad de los catalizadores también se han comparado en términos de frecuencia de recambio (TOF, número de moles de CO convertidos por unidad de tiempo y por centro activo de platino) calculado a partir de la ecuación 4.2:

$$TOF = \frac{r_{CO} \times AB_M}{D \times X_M} \quad [4.2]$$

Siendo:

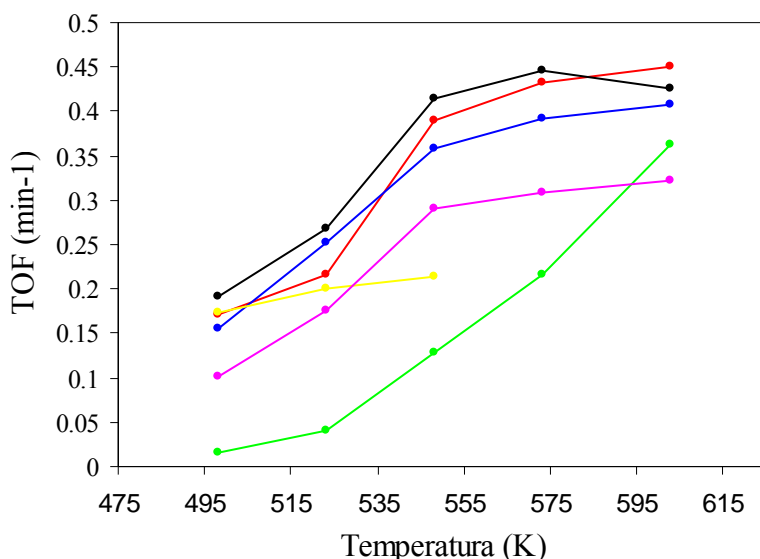
$r_{CO}$  = moles de CO convertidos por minuto

$AB_M$  = peso atómico del Pt (g/mol)

$D$  = dispersión de Pt

$X_M$  = contenido en Pt en el catalizador (g<sub>met</sub>/g<sub>cat</sub>)

La Figura 9 presenta los resultados de actividad en términos de frecuencia de recambio para los catalizadores de la serie. Se comprueba que la actividad por centro activo metálico también se encuentra influenciada por el método de preparación empleado para el depósito de las especies de Pt sobre el sustrato de TiO<sub>2</sub>. La mayor actividad por centro en todo el intervalo de temperaturas se obtiene para los catalizadores preparados por impregnación (I-N, I-ac, I-Cl). A destacar, la mejora en la actividad por centro observada en todo el intervalo de temperaturas en la muestra PD-Q, indicativa de la ausencia de fenómenos de desactivación térmicos observados en el resto de los catalizadores de la serie. A pesar de ello la actividad por centro de esta muestra no alcanza los mejores valores de actividad encontrados sobre las muestras preparadas por impregnación.



**Figura 9.** Conversión de CO calculado en términos de frecuencia de recambio sobre los catalizadores de la serie: I-N (rojo), I-ac (negro), I-Cl (azul), PD-Q (verde), I-I (amarillo) y PD-Q (rosa).

En la Tabla 10 se muestran los valores de la energía de activación de la reacción calculados a partir de la pendiente de la recta obtenida al representar la velocidad de reacción (mol.min<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>) frente 1/T (K<sup>-1</sup>)

**Tabla 10.** *Valores de Energía de activación calculados a partir de los resultados de actividad*

Catalizador	Ea (kJ/mol)
I-Cl	38.1
I-ac	35.0
I-N	37.0
I-I	12.8
PD-Q	47.5
PD-F	47.4

Todos los catalizadores poseen valores de Ea muy próximos entre sí, exceptuando el catalizador I-I debido a que sus resultados de actividad están muy próximos al equilibrio termodinámico, y por lo tanto afectados por éste.

## 4. Discusión

### 4.1 Estructura de los catalizadores

De los resultados de caracterización fisicoquímica presentados en este capítulo se comprueba que el método de incorporación de la fase activa Pt influye notablemente en las características estructurales de las especies de Pt depositadas sobre el soporte  $\text{TiO}_2$ .

El análisis químico sobre los catalizadores calcinados (Tabla 2) indica la diferente efectividad de los métodos de preparación empleados para la incorporación del Pt sobre el soporte de  $\text{TiO}_2$ . Los métodos de impregnación con mojado previo y el de fotodeposición consiguen introducir la cantidad de metal nominal deseada en el soporte mientras que los de intercambio iónico y precipitación-depósito por vía química introducen cantidades por encima y debajo respectivamente de la cantidad nominal perseguida. La baja efectividad del método de precipitación-depósito puede estar relacionada con una pérdida de la sal

metálica durante el proceso de preparación debida probablemente al bajo poder de reducción del etilenglicol que no consigue reducir la totalidad de los precursores de Pt. El exceso en la cantidad de platino respecto del nominal obtenido en el catalizador preparado mediante intercambio iónico está en línea con lo reportado en literatura [30] para conseguir el control del intercambio de las especies de Pt debido a la dificultad intrínseca para controlar el gradiente de concentración de las disoluciones de intercambio que es la fuerza impulsora del intercambio iónico.

Además de la diferente eficacia en la incorporación del Pt en el soporte de TiO<sub>2</sub>, el método de incorporación también modifica el grado de interacción y dispersión de las partículas de platino sobre el soporte. Como era de esperar, las metodologías de depósito-precipitación producen, como indican los análisis XPS (Tabla 8) y de TPR-MS (Figura 6), la incorporación a la superficie del soporte TiO<sub>2</sub> de partículas metálicas de platino. Sin embargo el orden de exposición superficial de dichas especies varía con el tipo de metodología de depósito empleada. Así, la metodología de depósito-precipitación física (F) produce una mayor exposición superficial del platino (Tabla 8) respecto del catalizador preparado por depósito-precipitación química (PD-Et) a pesar de la pequeña cantidad de platino introducida en esta última. En el caso de los catalizadores preparados por impregnación, los estudios de reducibilidad (TPR-MS y FTIR-CO) llevados a cabo sobre los catalizadores calcinados no mostraron diferencias significativas en la reducibilidad de las especies de platino presentes en ellos. En todos los catalizadores preparados por impregnación se detectaron consumos de hidrógeno (Figuras 6 A-C) relacionados con óxidos de Pt superficial de similar naturaleza y grado de interacción con el soporte a pesar de los diferentes precursores utilizados en la impregnación. Esta observación se corroboró con los análisis XPS sobre las muestras calcinadas que mostraron la existencia de especies oxidadas de Pt sin diferencias apreciables en su naturaleza o distribución con el tipo de precursor utilizado en la impregnación (Tabla 8). El nivel de exposición de especies oxidadas en estos catalizadores (I-Cl>I-Ac>I-N, Tabla 8) contrasta con lo que cabría esperar teniendo en cuenta el punto isoeléctrico del TiO<sub>2</sub> (ZPC = 6.2) y el pH de las disoluciones de impregnación. En el caso de la impregnación con precursor aniónico (I-Cl), el pH de la disolución de impregnación está en torno a 2, lo que significa que la superficie del soporte está cargada positivamente favoreciendo la adsorción y dispersión de las especies precursoras de Pt cargadas

negativamente. En el caso de la impregnación con el precursor catiónico (I-N) la disolución impregnante presenta un pH próximo a 7 lo que provoca que la superficie del soporte posea una carga ligeramente negativa, lo que favorecería en menor medida la adsorción y dispersión de las especies precursoras de Pt cargadas positivamente. En el caso del precursor neutro (I-ac) la disolución de impregnación posee un pH próximo al del soporte lo que implica que tanto precursor metálico como la superficie del soporte no tienen carga neta que pueda facilitar la dispersión de las especies precursoras metálicas sobre el soporte.

Los análisis XPS sobre los catalizadores reducidos indican que el nivel de exposición superficial de las especies de platino en los catalizadores desciende tras la reducción en las muestras preparadas por impregnación (I-Cl e I-ac), en la muestra preparada por intercambio iónico (I-I) y en la muestra preparada por depósito-precipitación física (F). La disminución de la exposición superficial de las especies metálicas de Pt puede ser consecuencia de una transformación en el tamaño de partícula de los precursores de platino durante el proceso de reducción o de un proceso de recubrimiento de especies del soporte sobre la fase metálica. Un posible efecto de recubrimiento de la fase metálica por especies reducidas del soporte de acuerdo a un mecanismo SMSI (Strong metal support interaction) puede ser descartado ya que este efecto se reporta operativo a temperaturas superiores a las utilizadas en la reducción de este estudio [16,29,31,32]. Por tanto, en el caso de las muestras preparadas por intercambio iónico y depósito-precipitación física el descenso de exposición superficial debe estar asociado a un proceso de sinterización térmica de las partículas metálicas de Pt depositadas inicialmente sobre el soporte. La baja estabilidad térmica de las partículas de Pt es síntoma de una baja interacción con el soporte alcanzada con esta metodología de preparación [33,34]. En el caso de las muestras preparadas por impregnación, la pérdida de exposición superficial de Pt con la reducción está de acuerdo con trabajo de Radivojevic et al [35] quienes reportaron que la reducción de óxidos superficiales PtOx resulta en la formación de especies metálicas de Pt con menor dispersión que la de los óxidos. En este punto cabe destacar la estabilidad frente a la pérdida de exposición superficial durante la reducción de las especies óxidadas de Pt derivadas de la impregnación con el precursor catiónico (I-N) indicativas de la mayor interacción de las especies oxidadas de Pt obtenidas tras la calcinación de dicho precursor [35].

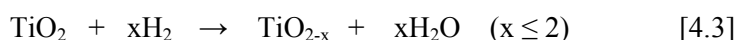
Los datos de exposición superficial metálica obtenidos por XPS en los catalizadores reducidos (I-ac > I-I  $\approx$  I-Cl  $\approx$  Pd-Q > PD-F > I-N, Tabla 8,) contrastan con los datos de dispersión metálica calculados mediante quimisorción de hidrógeno (I-ac  $\approx$  I-Cl  $\approx$  I-N  $\approx$  PD-F > PD-Q > I-I, Tabla 9). Las diferencias en exposición metálica observadas entre ambos análisis pueden tener su origen en efectos electrónicos derivados de la interacción de las partículas de platino con el soporte que afecten a la capacidad de quimisorción de hidrógeno de las partículas. Las energías de enlace del nivel Pt 4f<sub>7/2</sub> en los catalizadores reducidos confirman la existencia de especies de platino metálico interaccionando con el soporte (Tabla 8), aunque la variación en la proporción de este tipo de especies no está en línea con la variación en la capacidad de quimisorción de hidrógeno observada en las muestras, indicativo de que las especies responsables de los posibles efectos electrónicos que afectan a la quimisorción no se distinguen con la técnica XPS. Los datos de quimisorción de hidrógeno sobre los catalizadores reducidos muestran que con los métodos de impregnación y fotodeposición se alcanzan valores elevados y similares entre sí de dispersión metálica (alrededor del 60%, Tabla 9) y superiores en todos los casos a los alcanzados con los métodos de intercambio iónico y precipitación-depósito químico. En el bajo nivel de dispersión metálica alcanzado en el catalizador preparado mediante el método de intercambio iónico influye obviamente la mayor carga introducida en este catalizador.

## 4.2 Relación entre estructura y actividad en los catalizadores

De acuerdo a los estudios publicados en bibliografía, la actividad de los catalizadores en la reacción de desplazamiento de gas de agua viene determinada, independientemente del mecanismo por el cual transcurre la reacción, por la naturaleza, concentración e interacción de las especies de Pt con la superficie del soporte.

En los ensayos en la reacción de desplazamiento de gas de agua se encontraron (Figura 8) diferencias importantes en el nivel de conversión de CO alcanzado sobre los catalizadores en función del método utilizado en la preparación de los catalizadores. A partir de 550 K todos los catalizadores, excepto la muestra PD-Q, presentaron un menor incremento en el nivel de conversión de CO con el

aumento de temperatura indicativos de fenómenos difusionales a alta temperatura o a fenómenos de desactivación térmica. Los espectros FTIR de CO quimisorbido sobre los catalizadores mostraron un descenso en la capacidad de quimisorción de CO de las fases de Pt con el aumento de temperatura bajo atmósfera reductora (Figura 7) lo que apunta a la desactivación térmica como el fenómeno responsable del comportamiento de los catalizadores en reacción a alta temperatura. La pérdida en la capacidad de quimisorción de CO con el aumento de la temperatura puede estar relacionada con un proceso de recubrimiento de especies de  $\text{TiO}_2$  sobre la fase metálica, a una modificación electrónica de la fase metálica inducida por modificaciones en el soporte o a procesos de sinterización. Un posible recubrimiento de la fase metálica por especies reducidas de  $\text{TiO}_2$  de acuerdo a un mecanismo SMSI (Strong Metal Support Interaction) puede ser descartado ya que este efecto se ha reportado para temperaturas de reducción (773 K) superiores a las empleadas en nuestro estudio [36,37]. Los ensayos de reducción a temperatura programada sobre los catalizadores (Figura 6) mostraron la reducción superficial del soporte  $\text{TiO}_2$  alrededor de 600-675 K de acuerdo a la reacción:



Esta reducción superficial del soporte  $\text{TiO}_2$  a baja temperatura puede ser el origen de una posible modificación en las interacciones Pt- $\text{TiO}_2$  y tener como consecuencia una modificación de las fases de Pt que sea origen de la pérdida de capacidad de quimisorción y actividad observada. De acuerdo a esta argumentación, las energías de enlace del nivel Pt  $4f_{7/2}$  en las muestras reducidas indican la existencia de especies metálicas con fuerte interacción con el soporte (especies alrededor de 72 eV, Tabla 8) que pueden aumentar su proporción bajo condiciones de reacción dificultando la adsorción de reactivos.

Los datos de actividad por centro metálico de Pt (Figura 9) muestran que, comparativamente los catalizadores preparados por impregnación e intercambio iónico presentan mayor actividad por centro de Pt que los preparados por depósito químico o físico. Esto indica que en los catalizadores preparados por impregnación e intercambio iónico la actividad está directamente relacionada con el grado de dispersión metálica alcanzada en los catalizadores mientras que las diferencias con los catalizadores preparados por depósito químico o físico están relacionadas con



factores adicionales a la cantidad de Pt expuesto. Tanto desde el punto de vista del mecanismo redox como desde el punto de vista del mecanismo asociativo, la dispersión de la fase metálica de platino es de vital importancia ya que la presencia en las proximidades del metal de centros reducidos/oxidados del soporte es necesaria para la creación de centros activos para la reacción. El hecho de que la actividad en la reacción no dependa del tamaño cristalino de la fase dispersa de platino es un hecho inesperado ya que para un mecanismo bifuncional como el que opera en esta reacción, en el que participa soporte y fase activa, cabría esperar que los centros activos quedaran restringidos a la frontera metal-soporte. Sin embargo los resultados del presente estudio están de acuerdo con estudios previos publicados en bibliografía [10] que muestran que para este tipo de sistemas catalíticos soportados en TiO<sub>2</sub>, la superficie total del platino es efectiva para la reacción lo que implica que las velocidades de transferencia de los intermedios activos desde o hacia el soporte son rápidos en relación con la velocidad global de reacción. La menor actividad por centro activo presentada por las muestras preparadas por depósito químico debe estar relacionada pues con modificaciones en las características del soporte asociadas con estos procesos de preparación. Los ensayos de reducción a temperatura programada sobre estas muestras (Figura 6) han mostrado que la reducción superficial del soporte en estas muestras se produce a temperaturas superiores (675-700 K) a la del resto de catalizadores de la serie (600-650 K). Esta menor reducibilidad puede explicar la menor actividad intrínseca en estos catalizadores. Si se tiene en cuenta el mecanismo redox, la reducibilidad del soporte participa activamente en la reacción ya que la superficie del catalizador se reoxida de forma cíclica por acción de CO y el H<sub>2</sub>O. Si tenemos en cuenta el mecanismo asociativo, los centros OH se forman por la disociación del H<sub>2</sub>O sobre la superficie del soporte. Por lo tanto de acuerdo a ambos mecanismos, una menor facilidad para la reducción/oxidación de las partículas del soporte se puede traducir en un descenso en la actividad intrínseca del catalizador tal y como se observa en las muestras preparadas por depósito-precipitación.

## 5. Conclusiones

A partir de los resultados del estudio del efecto de la metodología de preparación (impregnación, intercambio iónico y depósito-precipitación) en las características estructurales, morfológicas y de actividad de catalizadores de Pt soportados en  $\text{TiO}_2$  obtenidos en el presente Capítulo y de la discusión de los mismos se han extraído las siguientes conclusiones:

1. El método de incorporación de la fase activa Pt influye notablemente en las características estructurales de las especies de Pt depositadas sobre el soporte  $\text{TiO}_2$ . Con los métodos de impregnación y fotodeposición se alcanzan valores elevados y similares entre sí de dispersión metálica y superiores en todos los casos a los alcanzados con los métodos de intercambio iónico y precipitación-depósito químico.

2. En los ensayos en la reacción de desplazamiento de gas de agua se encontraron diferencias importantes en el nivel de conversión de CO alcanzado sobre los catalizadores en función del método utilizado en la preparación de los catalizadores.

3. Todos los catalizadores, excepto la muestra preparada por precipitación-depósito químico, presentaron baja estabilidad en reacción a temperaturas superiores a 550 K debido a la interacción de las partículas de Pt con la superficie parcialmente reducida del  $\text{TiO}_2$ .

4. Los datos de actividad por centro metálico de Pt muestran que comparativamente los catalizadores preparados por impregnación e intercambio iónico presentan mayor actividad por centro de Pt que los preparados por precipitación-depósito químico o físico.

5. En los catalizadores preparados por impregnación e intercambio iónico la actividad está directamente relacionada con el grado de dispersión metálica alcanzada en los catalizadores.

6. En los catalizadores preparados por depósito químico o físico su menor actividad por centro activo está relacionada con la menor reducibilidad observada en el soporte asociada con estos procesos de preparación.

## 6. Bibliografía

1. Perego, C. and Villa, P. Catalyst preparation methods. *Catalysis Today* **34**[3-4] (1997) 281-305.
2. Parks, G. A. Isoelectric Points of Solid Oxides Solid Hydroxides and Aqueous Hydroxo Complex Systems. *Chemical Reviews* **65**[2] (1965) 177-&.
3. Hadjiivanov, K., Saint-Just, J., Che, M., Tatibout, J. M., Lamotte, J., and Lavalley, J. C. Preparation and characterization of multiple ion-exchanged Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **90**[15] (1994) 2277-2281.
4. Tang, X. L., Zhang, B. C., Li, Y., Xu, Y. D., Xin, Q., and Shen, W. J. Structural features and catalytic properties of Pt/CeO<sub>2</sub> catalysts prepared by modified reduction-deposition techniques. *Catalysis Letters* **97**[3-4] (2004) 163-169.
5. Zhang, F. X., Chen, J. X., Zhang, X., Gao, W. L., Jin, R. C., Guan, N. J., and Li, Y. Z. Synthesis of titania-supported platinum catalyst: The effect of pH on morphology control and valence state during photodeposition. *Langmuir* **20**[21] (2004) 9329-9334.
6. Bonet, F., Delmas, V., Grugeon, S., Urbina, R. H., Silvert, P. Y., and Tekaia-Elhsissen, K. Synthesis of monodisperse Au, Pt, Pd, Ru and Ir nanoparticles in ethylene glycol. *Nanostructured Materials* **11**[8] (1999) 1277-1284.
7. Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., and Venturelli, B. Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today* **41**[1-3] (1998) 207-219.
8. Iwaki, Toru, Komuro, Masayoshi, Hirose, Kazuo, and Miura, Masaji. Studies of the surface of titanium dioxide : II. The effect of reduction by hydrogen on the weight and the magnetic susceptibility. *Journal of Catalysis* **39**[3] (1975) 324-333.
9. Kanta, A., Sedev, R., and Ralston, J. Thermally- and photoinduced changes in the water wettability of low-surface-area silica and titania. *Langmuir* **21**[6] (2005) 2400-2407.

10. Panagiotopoulou, P. and Kondarides, D. I. Effect of morphological characteristics of TiO<sub>2</sub> supported noble metal catalysts on their activity for the water-gas shift reaction. *Journal of Catalysis* **225**[2] (2004) 327-336.
11. Gonzalez, I. D., Navarro, R. M., Alvarez-Galvan, M. C., Rosa, F., and Fierro, J. L. G. Performance enhancement in the water-gas shift reaction of platinum deposited over a cerium-modified TiO<sub>2</sub> support. *Catalysis Communications* **9**[8] (2008) 1759-1765.
12. de Resende, N. S., Eon, J. G., and Schmal, M. Pt-TiO<sub>2</sub>-gamma Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst - I. Dispersion of platinum on alumina-grafted titanium oxide. *Journal of Catalysis* **183**[1] (1999) 6-13.
13. Epling, W. S., Cheekatamarla, P. K., and Lane, A. M. Reaction and surface characterization studies of titania-supported Co, Pt and Co/Pt catalysts for the selective oxidation of CO in H<sub>2</sub> containing streams. *Chemical Engineering Journal* **93**[1] (2003) II.
14. Hadjiivanov, K., Saur, O., Lamotte, J., and Lavalley, J. C. FT-IR Spectroscopic Study of NH<sub>3</sub> and CO Adsorption and Coadsorption on TiO<sub>2</sub> (Anatase). *Zeitschrift fur Physikalische Chemie-International Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics* **187** (1994) 281-300.
15. Huizinga, T. and Prins, R. Behavior of Ti<sup>3+</sup> Centers in the Low-Temperature and High-Temperature Reduction of Pt-TiO<sub>2</sub>, Studied by Electron-Spin-Resonance. *Journal of Physical Chemistry* **85**[15] (1981) 2156-2158.
16. Huizinga, T., Vangrondelle, J., and Prins, R. A Temperature programmed reduction study of pt on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis* **10**[2] (1984) 199-213.
17. Zhu, H. Q., Qin, Z. F., Shan, W. J., Shen, W. J., and Wang, J. G. Pd/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalyst for CO oxidation at low temperature: a TPR study with H<sub>2</sub> and CO as reducing agents. *Journal of Catalysis* **225**[2] (2004) 267-277.
18. Blyholder, G. Molecular Orbital View of Chemisorbed Carbon Monoxide. *Journal of Physical Chemistry* **68**[10] (1964) 2772-&.
19. Blyholder, G. Cndo Model of Carbon-Monoxide Chemisorbed on Nickel. *Journal of Physical Chemistry* **79**[7] (1975) 756-761.

20. Shido, T. and Iwasawa, Y. Regulation of Reaction Intermediate by Reactant in the Water Gas Shift Reaction on CeO<sub>2</sub>, in Relation to Reactant-Promoted Mechanism. *Journal of Catalysis* **136**[2] (1992) 493-503.
21. Yao, H. C. and Yao, Y. F. Y. Ceria in Automotive Exhaust Catalysts .1. Oxygen Storage. *Journal of Catalysis* **86**[2] (1984) 254-265.
22. Primet, M., Basset, J. M., Mathieu, M. V., and Prettre, M. Infrared study of CO adsorbed on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A method for determining metal-adsorbate interactions. *Journal of Catalysis* **29**[2] (1973) 213-223.
23. Primet, M. Electronic transfer and ligand effects in the infrared-spectra of adsorbed carbon-monoxide. *Journal of Catalysis* **88**[2] (1984) 273-282.
24. Busca, Guido, Saussey, Helene, Saur, Odette, Lavalley, Jean Claude, and Lorenzelli, Vincenzo. FT-IR characterization of the surface acidity of different titanium dioxide anatase preparations. *Applied Catalysis* **14** (1985) 245-260.
25. Bazin, P., Saur, O., Lavalley, J. C., Daturi, M., and Blanchard, G. FT-IR study of CO adsorption on Pt/CeO<sub>2</sub>: characterisation and structural rearrangement of small Pt particles. *Physical Chemistry Chemical Physics* **7**[1] (2005) 187-194.
26. Alexeev, O. S., Chin, S. Y., Engelhard, M. H., Ortiz-Soto, L., and Amiridis, M. D. Effects of reduction temperature and metal-support interactions on the catalytic activity Pt/gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/TiO<sub>2</sub> for the oxidation of CO in the presence and absence of H<sub>2</sub>. *Journal of Physical Chemistry B* **109**[49] (2005) 23430-23443.
27. Bera, P., Priolkar, K. R., Gayen, A., Sarode, P. R., Hegde, M. S., Emura, S., Kumashiro, R., Jayaram, V., and Subbanna, G. N. Ionic dispersion of Pt over CeO<sub>2</sub> by the combustion method: Structural investigation by XRD, TEM, XPS, and EXAFS. *Chemistry of Materials* **15**[10] (2003) 2049-2060.
28. Iida, H. and Igarashi, A. Structure characterization of Pt-Re/TiO<sub>2</sub> (rutile) and Pt-Re/ZrO<sub>2</sub> catalysts for water gas shift reaction at low-temperature. *Applied Catalysis A-General* **303**[2] (2006) 192-198.
29. Sexton, B. A., Hughes, A. E., and Foger, K. XPS investigation of strong metal support interactions on group IIIA-VA oxides. *Journal of Catalysis* **77**[1] (1982) 85-93.

30. Roman-Martinez, M. C., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A., De Lecea, C. Salinas-Martínez, Yamashita, H., and Anpo, M. Metal-support interaction in Pt/C catalysts. Influence of the support surface chemistry and the metal precursor. *Carbon* **33**[1] (1995) 3-13.
31. Kunimori, K., Matsui, S., and Uchijima, T. Suppression of co hydrogenation activity of Pt/TiO<sub>2</sub> catalyst by the SMSI treatment and its recovery during the reaction. *Chemistry Letters* [3] (1985) 359-362.
32. Vannice, M. Albert and Twu, C. C. SMSI effects on CO adsorption and hydrogenation on Pt catalysts : Part II. Influence of support and crystallite size on the kinetics of methanation. *Journal of Catalysis* **82**[1] (1983) 213-222.
33. Doudah, A., Marqot, P., and Barbier, J. Toward a better understanding of the stability of supported platinum catalysts in aqueous phase under hydrogen atmosphere at room temperature. *Applied Catalysis A: General* **225**[1-2] (8-2-2002) 11-19.
34. Yu, C. L., Ge, Q. J., Xu, H. Y., and Li, W. Z. Influence of oxygen addition on the reaction of propane catalytic dehydrogenation to propylene over modified Pt-based catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **46**[25] (2007) 8722-8728.
35. Radivojevic, D., Seshan, K., and Lefferts, L. Preparation of well-dispersed Pt/SiO<sub>2</sub> catalysts using low-temperature treatments. *Applied Catalysis A: General* **301**[1] (10-2-2006) 51-58.
36. Demmin, R. A., Ko C. S., and Gorte, R. J. Effect of titania on the chemisorption and reaction properties of Pt. *Journal of Physical Chemistry* **89**[7] (1985) 1151-1154.
37. Panagiotopoulou, P., Christodoulakis, A., Kondarides, D. I., and Boghosian, S. Particle size effects on the reducibility of titanium dioxide and its relation to the water-gas shift activity of Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts. *Journal of Catalysis* **240**[2] (2006) 114-125.

# Influencia del soporte en la estructura y actividad de catalizadores de Pt

<b>1. Introducción.....</b>	<b>122</b>
<b>2. Experimental.....</b>	<b>122</b>
2.1 Preparación de soportes y catalizadores.....	122
<b>3. Resultados.....</b>	<b>125</b>
3.1 Caracterización físico-química de soportes.....	125
3.2 Caracterización fisicoquímica de catalizadores calcinados.....	132
3.3 Caracterización fisicoquímica de catalizadores reducidos.....	145
3.4 Actividad y estructura de los catalizadores en la reacción de desplazamiento de gas de agua.....	156
3.5 Caracterización fisicoquímica de catalizadores usados.....	160
<b>4. Discusión.....</b>	<b>165</b>
4.1 Estructura de catalizadores.....	165
4.2 Relación estructura y actividad de los catalizadores.....	166
<b>5. Conclusiones.....</b>	<b>169</b>
<b>6. Bibliografía.....</b>	<b>171</b>



## 1. Introducción

Como se ha visto en el capítulo 4, la actividad en la reacción de desplazamiento de gas de agua de los catalizadores de Pt depositados en  $\text{TiO}_2$  depende del tipo y naturaleza de las interacciones establecidas entre el Pt y dicho soporte. Los datos de actividad y el estudio de caracterización sobre estos catalizadores mostraron el papel que juegan las especies de Pt en la actividad alcanzada por los catalizadores. Así, una vez analizado el efecto del método de adición de la fase metálica sobre la actividad catalítica, este capítulo aborda el estudio de la influencia de las propiedades fisicoquímicas del soporte ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  y sus mezclas) sobre la morfología/estructura del Pt. Se analizarán las interacciones metal-soporte establecidas y su influencia en el grado de dispersión metálica, reducibilidad de los soportes y de los precursores de las fases activas de platino, tratando de dilucidar cuál de los anteriores aspectos ejerce mayor influencia en la actividad de estos catalizadores aplicados a la reacción de desplazamiento de gas de agua.

## 2. Experimental

### 2.1 Preparación de soportes y catalizadores

#### 2.1.1 Soportes

Soporte  $\text{CeO}_2$ : El soporte basado en óxido de cerio fue preparado mediante la metodología de coprecipitación de disoluciones de  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  (Alfa-Aesar, 99,5%) y  $\text{La}(\text{NO}_3)_3\text{H}_2\text{O}$  (Alfa-Aesar, 99,9%), usando como agente precipitante iones  $\text{NH}_4^+$  generados *in situ* mediante hidrólisis térmica de la urea  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  (Alfa-Aesar, 99,5%). El lantano fue añadido como promotor textural del óxido de cerio para estabilizar y aumentar su área superficial [1]. La disolución precipitante se preparó mediante mezcla de 200 ml de agua desionizada con las sales de cerio

(7,1 g), lantano (0,45 g), y exceso de urea (24 g). La disolución se calentó a 373 K y se mantuvo bajo agitación y reflujo durante 1 h. El gel obtenido tras esta primera etapa de precipitación, fue tratado durante 8 h a 373 K para eliminar el exceso de urea y envejecer el gel. Luego el precipitado obtenido se filtró y lavó en con agua desionizada caliente. Posteriormente el sólido obtenido se secó a 373 K durante 4 h y se calcinó en aire a 923 K (1 K/min) durante 8 h.

Soporte  $\text{TiO}_2$ : Se utilizó óxido de titanio (IV) 100% anatasa suministrado por Alfa-Aesar (99,9% de riqueza) en forma de pellets. Este soporte fue tamizado a tamaños de partícula comprendidos entre 0,5 y 0,2 mm, y posteriormente fue estabilizado térmicamente mediante calcinación en aire a 773 K (1 K/min) durante 5 h.

Soporte  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ : El soporte mixto de cerio y titanio fue preparado por el método de impregnación húmeda con mojado previo [2] con sales de cerio sobre el soporte de  $\text{TiO}_2$ . Puesto que se conoce el volumen de poro del soporte, es posible añadir previamente al contacto con la disolución de la sal metálica un volumen de disolvente suficiente (ligeramente superior al volumen del soporte) como para llenar todos los poros. De esta manera, cuando posteriormente se ponga en contacto el soporte (que ha quedado formando una pasta) y la solución que contiene los elementos que se quieren incorporar, la dispersión de la sal metálica será más homogénea sobre la partícula del soporte. El exceso de agua se retira por rotoevaporación, quedando en la superficie del soporte microcristales de la sal del metal. El soporte  $\text{TiO}_2$  se impregnó con la disolución acuosa de nitrato de cerio (Alfa-Aesar, 99,5%) en la cantidad necesaria para que la carga final de óxido de cerio (IV) alcance un 6% en peso (carga que se corresponde con 0,3 monocapas teóricas de  $\text{CeO}_2$  sobre el soporte  $\text{TiO}_2$ ). La impregnación se realizó durante 1 h a temperatura ambiente bajo agitación. A continuación, el exceso de agua se eliminó hasta sequedad por evaporación a presión reducida en un rotoevaporador (Buchi-461). El soporte obtenido se secó a 383 K durante 8 h y se calcinó posteriormente en aire a 873 K durante 2 h, siguiendo en ambos casos una rampa de 1 K/min.

En adelante, los soportes preparados se denominarán según la nomenclatura descrita en la Tabla 1:

**Tabla 1.** *Nomenclatura de soportes preparados*

Soporte	Denominación
TiO <sub>2</sub>	Ti
CeO <sub>2</sub>	Ce
6,6%CeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	CeTi

### 2.1.2 Catalizadores

La metodología elegida para la preparación de catalizadores fue la de impregnación húmeda con mojado previo. Para la preparación de los catalizadores, los soportes fueron humedecidos previamente con agua en una relación de 1 ml H<sub>2</sub>O por g de soporte. A continuación se añadió la disolución impregnante con un volumen de 5mlH<sub>2</sub>O/g<sub>cat</sub> conteniendo el precursor metálicos de Pt (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, Johnson-Matthey, 40,78% en peso de Pt) en la cantidad necesaria para que el contenido final en platino metálico fuera de 0.5% en peso. La impregnación se realizó durante 1 h a 343 K bajo agitación. Posteriormente, se retiró el exceso de agua mediante evaporación a presión reducida utilizando un rotoevaporador (Buchi-461). Los catalizadores fueron secados y calcinados en aire siguiendo la siguiente programación de temperaturas: calentamiento (5 K/min) desde temperatura ambiente hasta 383 K manteniéndose a esta temperatura durante 4 h. A continuación se calentaron (1 K/min) hasta 773 K, manteniéndose a esta temperatura durante 8 h. En adelante, los catalizadores preparados se denominan conforme a la nomenclatura descrita en la Tabla 2.

**Tabla 2.** *Nomenclatura de los catalizadores preparados*

Catalizador	Denominación
0,5% Pt-TiO <sub>2</sub>	PtTi
0,5% Pt-CeO <sub>2</sub>	PtCe
0,5% Pt-6,6%CeO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	PtCeTi

## 3. Resultados

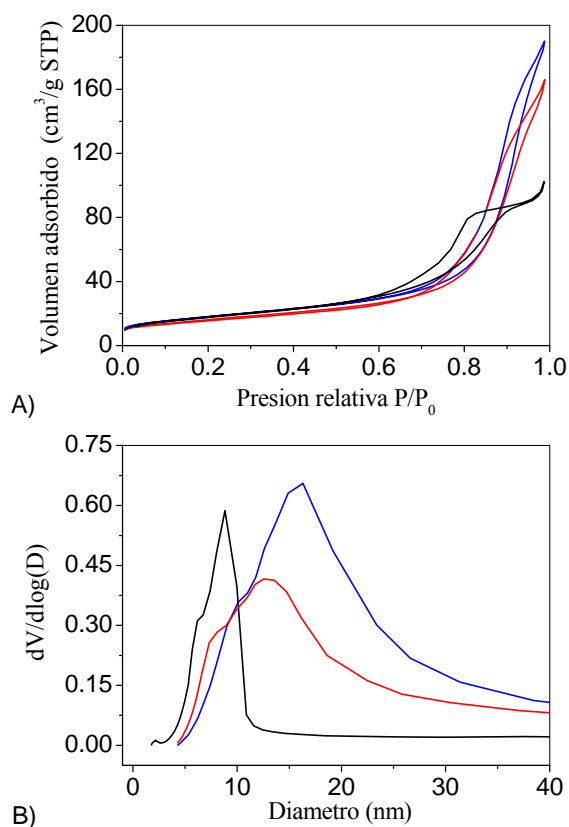
### 3.1 Caracterización físico-química de soportes

#### 3.1.1 Análisis textural (Isoterma de adsorción de $N_2$ )

En las Figura 1A y 1B se muestran respectivamente los bucles de histéresis correspondientes a las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K y la distribución del tamaño de poro en la rama de desorción calculados por el método BJH para los soportes  $CeO_2$ ,  $TiO_2$  y  $CeO_2-TiO_2$ .

Como se observa en la Figura 1A, todos los soportes presentan isotermas de tipo IV características de adsorbentes mesoporosos [3], en los que el bucle de histéresis está asociado con la condensación capilar que ocurre en los mesoporos. Estos poros se llenan a presiones relativas elevadas como determina la meseta presente en la mayor parte de las isotermas. El sistema basado en óxido de cerio (Ce en Figura 1A) presenta un ciclo de histéresis de tipo H1 (según la IUPAC), característico de sólidos mesoporosos que consisten en aglomerados de forma regular y distribución de tamaño de poros estrecha [3]. Sin embargo, el soporte basado en  $TiO_2$  (Ti en Figura 1A) y el soporte mixto  $CeO_2-TiO_2$  (CeTi en Figura 1A) presentan un ciclo de tipo H3 (según la IUPAC) característico de materiales mesoporosos consistentes en agregados de partículas laminares con poros con forma de hendidura de tamaño no uniforme [3].

En la Tabla 3 se resumen las principales características texturales que se extraen del análisis de las isotermas de adsorción sobre los soportes calcinados: valores de área específica determinada por el método BET y volumen y diámetro de poro calculados por el método BJH en la rama de desorción. Las áreas superficiales de los soportes de  $CeO_2$  y  $TiO_2$  presentan valores muy similares entre sí. En el caso del soporte mixto CeTi se observa un aumento del área, del diámetro y el volumen de poro con respecto al soporte de  $TiO_2$  puro. Probablemente estos aumentos pueden deberse tanto a que las especies de cerio añadidas sobre este soporte se incorporan en los bordes de los poros de la titania, como al posible efecto estabilizador de las especies de cerio frente a la sinterización de las partículas de  $TiO_2$  durante el tratamiento térmico de calcinación usado en la preparación de dicho soporte.



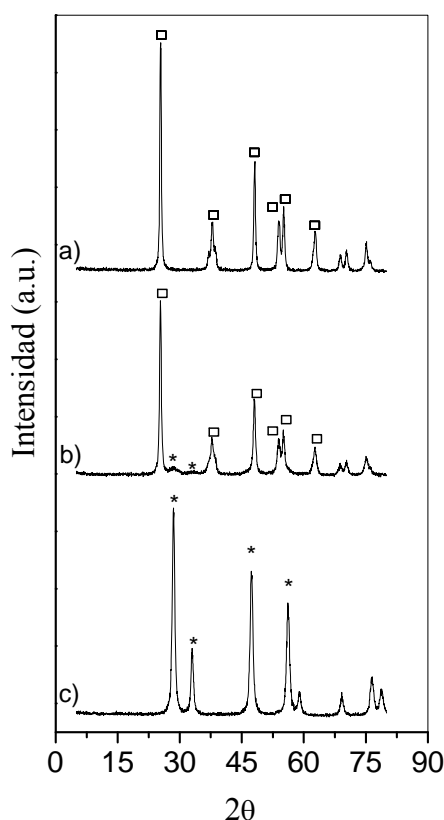
**Figura 1.** *Isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77K (A) y distribución de tamaño de poro (BJH) (B) para los soportes calcinados  $CeO_2TiO_2$  (azul),  $CeO_2$  (negro) y  $TiO_2$  (rojo).*

**Tabla 3.** *Area específica, volumen y diámetro de poro de los soportes calcinados calculados a partir de los datos de las isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77 K*

Muestra	Sup. específica ( $m^2/g$ )	Volumen poro ( $cm^3/g$ )	Diámetro poro (nm)
Ce	66	0,164	8,3
Ti	62	0,232	13,0
CeTi	70	0,306	15,3

### 3.1.2 Difracción de rayos X

La Figura 2 presenta los difractogramas de rayos X de los soportes calcinados.



**Figura 2.** Difractogramas de rayos X de los soportes calcinados  $\text{TiO}_2$  (a),  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  (b) y  $\text{CeO}_2$  (c). Fases cristalinas (□)  $\text{TiO}_2$  y (\*)  $\text{CeO}_2$

Para el soporte  $\text{CeO}_2$  se observan (Figura 2 c) reflexiones a  $28,5^\circ$ ,  $47,5^\circ$  y  $56,3^\circ$  correspondientes a la estructura cristalina de  $\text{CeO}_2$  de tipo fluorita cúbica (JCPDS 34-394) mientras que para los soportes  $\text{TiO}_2$  y  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  se detectan picos de difracción a  $25,3^\circ$ ,  $37,8^\circ$  y  $48,1^\circ$  característicos de  $\text{TiO}_2$  cristalino de estructura anatasa (JCPDS 84-1286). En el caso del soporte  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  se observan, además de las reflexiones típicas del óxido cristalino  $\text{TiO}_2$  con fase

anatasa, dos picos poco intensos a  $28,5^\circ$  y  $33,1^\circ$  característicos de  $\text{CeO}_2$  cristalino. Esta aparición de agregados cristalinos de óxido de cerio es indicativa de que se ha sobrepasado la capacidad del soporte de  $\text{TiO}_2$  para acomodar en forma de monocapa el óxido de  $\text{CeO}_2$  añadido. La ausencia/presencia de desplazamientos en los picos de difracción de  $\text{TiO}_2$  indican la ausencia de inserción de iones Ce en la red cristalina del  $\text{TiO}_2$ .

La Tabla 4 resume los diámetros medios de las partículas cristalinas de  $\text{CeO}_2$  (a partir del pico de difracción a  $28,5^\circ$ ) y  $\text{TiO}_2$  (a partir del pico de difracción a  $25,3^\circ$ ) en cada uno de los soportes calculados a partir de la ecuación de Debye-Scherrer.

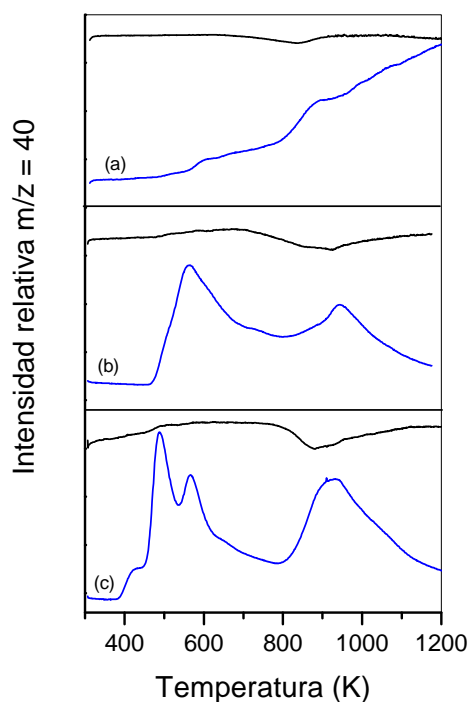
**Tabla 4.** *Diámetros de partícula cristalina de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{CeO}_2$  en los soportes obtenidos mediante la ecuación de Scherrer*

Muestra	$\text{TiO}_2$ (110) dp (nm)	$\text{CeO}_2$ (111) dp (nm)
Ce		13
Ti	22	
CeTi	18	

Los resultados recogidos en la Tabla 4 muestran que las partículas de  $\text{TiO}_2$  en el soporte CeTi presentan un menor tamaño cristalino tras la incorporación de  $\text{CeO}_2$  sobre su superficie respecto del encontrado para el soporte puro de  $\text{TiO}_2$ . Este hecho está en línea con el mayor área superficial observada para la muestra CeTi respecto del soporte Ti y corrobora la posible estabilización de las especies de cerio frente a la sinterización de las partículas de  $\text{TiO}_2$  en el tratamiento térmico durante calcinación usado en la preparación de dicho soporte.

### 3.1.3 Reducción a temperatura programada (TPR-MS)

En la Figura 3 se muestran los perfiles de reducción a temperatura programada de los soportes, cuyo seguimiento se realizó mediante la evolución, por espectrometría de masas, del consumo de hidrógeno ( $m/z = 2$ ) y producción de agua ( $m/z = 18$ ).



**Figura 3.** TPR-MS de los soportes calcinados:  $\text{CeO}_2$  (a),  $\text{TiO}_2$  (b) y  $\text{CeO}_2$ - $\text{TiO}_2$  (c). Línea en negro  $m/z = 2$  Línea azul  $m/z = 18$

En el soporte de óxido de cerio (Ce) se observa, Figura 3a, una pérdida de agua que comienza a 573 K y que se encuentra relacionada con un proceso de deshidroxilación térmica de los grupos OH de la superficie del óxido [4]. Este soporte presenta un primer pico de consumo de  $\text{H}_2$  a 833 K debido a la reducción superficial del óxido de cerio y un segundo consumo a temperaturas superiores a 1173 K que se asigna a la reducción másica del óxido de cerio [5].

En el caso del soporte de óxido de titanio (Ti) se observa (Figura 3b) un único consumo de hidrógeno a 919 K debido a la reducción superficial del óxido de titanio. No se observó consumo asociado a la reducción másica del óxido de titanio ya que en los ensayos no se alcanzó la temperatura a la que dicha reducción tiene lugar (temperatura  $> 1173$  K [6,7]). También para este soporte se observa una producción de agua a 564 K que no tiene asociado consumo de hidrógeno



equivalente y que se corresponde con el proceso de deshidroxilación térmica de los grupos OH de la superficie del óxido de titanio [8] [9].

Para el soporte mixto  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  (CeTi) (Figura 3c), su perfil de reducción presenta un primer pico de consumo de hidrógeno asociado con producción agua a 920 K. Este pico engloba tanto la reducción superficial del óxido de titanio (tal y como se vio para el soporte de titanio puro en la Figura 3b) como la reducción de las pequeñas partículas de óxido de cerio depositadas sobre la titania, ya que según se reporta en bibliografía, las partículas de óxido de cerio de pequeño tamaño se reducen en este intervalo de temperaturas [10]. Comparando los perfiles de TPR-MS de los soportes Ti (Figura 3b) y CeTi (Figura 3c) se constata un aumento en la intensidad del pico de reducción superficial (centrado a 920 K) para el caso del soporte mixto CeTi. La modificación de la reducibilidad superficial del óxido de titanio por la presencia de especies de cerio puede indicar algún tipo de interacción superficial Ce-O-Ti. Sobre el soporte CeTi también se detectan (Figura 3b), además de la desorción de agua debida a los procesos de reducción, dos picos importantes de producción de agua a 487 K y 566 K asociados a la desorción térmica de agua por el proceso de deshidroxilación térmica de los grupos OH superficiales de la titania y de las pequeñas partículas de ceria.

#### 3.1.4 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, se analizaron las regiones correspondientes a los niveles energéticos Ti 2p y Ce 3d de los soportes calcinados. La Tabla 5 presenta los valores de energía de ligadura (eV) de los niveles Ti 2p<sub>3/2</sub> y Ce 3d<sub>5/2</sub> y la relación atómica superficial Ce/Ti calculada por esta técnica. También se incluye en la tabla el porcentaje de especies  $\text{Ce}^{4+}$  para los soportes calcinados a partir de la contribución del pico  $u'''$  a 915,6 eV (según la nomenclatura de Burroughs) que se corresponde con una transición propia y única del óxido de cerio (IV) [11]. El área de la contribución del pico  $u'''$  con respecto al área total correspondiente al nivel Ce 3d es proporcional al porcentaje de especies  $\text{Ce}^{4+}$ .

Los soportes Ti y CeTi presentan una energía de ligadura para el nivel Ti 2p<sub>3/2</sub> de 458.5 eV característica de especies  $\text{Ti}^{4+}$  en un entorno de oxígeno como el del  $\text{TiO}_2$  [12,13]. La región Ce 3d en los soportes Ce y CeTi consiste en una envolvente compleja de una serie de multipletes debidos a procesos de

desdoblamiento spin-orbita. El espectro Ce 3d aporta además información semicuantitativa del estado de oxidación de los iones Ce. A partir de la contribución del pico  $u'''$  con respecto al área total del nivel Ce 3d, se observa que el porcentaje de especies  $Ce^{3+}$  en el soporte mixto  $CeO_2-TiO_2$  (CeTi en Tabla 5) es superior al alcanzado en el soporte puro de cerio (Ce en Tabla 5).

**Tabla 5.** *Energía de ligadura (eV) de los niveles Ti 2p y Ce 3d y relación atómica superficial Ce/Ti en los soportes calcinados*

Soporte	Ti 2p <sub>3/2</sub>	Ce 3d <sub>5/2</sub>	% Ce <sup>4+</sup>	Ce/Ti
Ce	--	881.4	70	--
Ti	458.5	--	--	--
CeTi	458.5	882.1	58	0.171 (0.032)*

\* Relación atómica teórica

La estabilización de las especies  $Ce^{3+}$  observada en el soporte mixto CeTi puede deberse a varios factores: i) el menor tamaño de las partículas de óxido de cerio presentes en el soporte CeTi, ii) un cambio en la coordinación de los átomos de Ce o, iii) a un cambio de la carga neta sobre el cerio consecuencia de compartir aniones oxígeno con el Ti. Teniendo en cuenta la baja temperatura de calcinación y el diferente radio entre los iones  $Ti^{4+}$  y  $Ce^{3+}$ , la estabilización de éste último dentro de la estructura del óxido de titanio titania resulta poco probable. Sin embargo, considerando el pequeño valor nominal de la relación Ce/Ti, la formación de enlaces Ce-O-Ti en una especie interfacial  $Ce_{1-x}Ti(IV)O_{2-y}$ , tal y como se indica en bibliografía para sistemas similares [14,15], es probablemente la interacción superficial responsable de la presencia del elevado porcentaje de especies  $Ce^{3+}$  observado en el soporte mixto CeTi. En este soporte CeTi, la relación atómica superficial Ce/Ti (Tabla 5) es muy superior al valor teórico, lo que apunta a una buena distribución superficial de este elemento sobre la superficie del óxido de titanio. Este hecho puede indicar una cierta interacción superficial Ce-Ti que compense la pérdida de exposición superficial de Ce asociada a la formación de agregados de  $CeO_2$  observada sobre este soporte (Figura 2).

## 3.2 Caracterización fisicoquímica de catalizadores calcinados

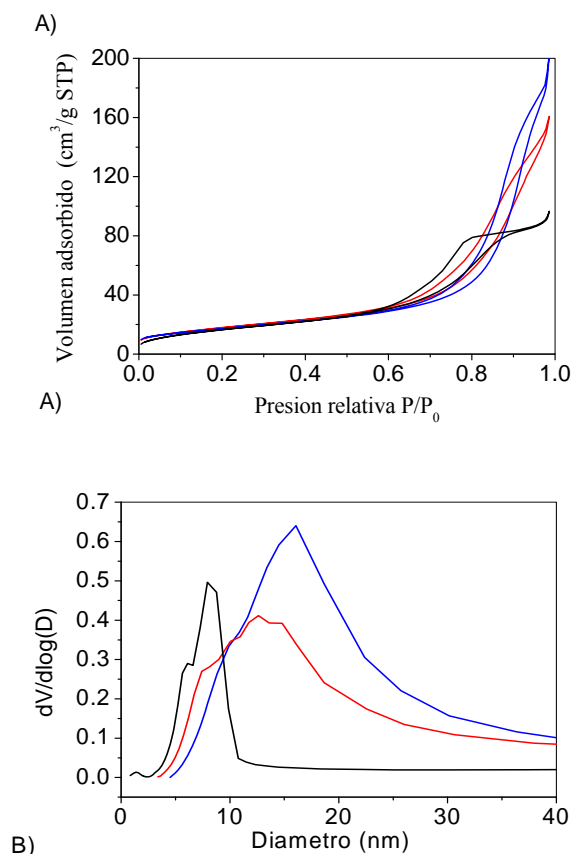
### 3.2.1 Análisis textural (Isoterma de adsorción de N<sub>2</sub>)

Las características texturales de los catalizadores en estado calcinado se obtuvieron mediante la realización de isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K. En las Figura 4A y B se muestran respectivamente las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> y la distribución de tamaño de poro calculada a partir de la rama de desorción para los catalizadores calcinados PtCe, PtTi y PtCeTi. La comparación de las isotermas de adsorción de catalizadores (Figura 4A) con la de los soportes (Figura 1A) permite concluir que la introducción de Pt no modifica significativamente el tipo y la forma de las isotermas de adsorción obtenidas en los soportes.

En la Tabla 6 se resumen las principales características texturales que se extraen del análisis de las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> sobre los catalizadores calcinados: área específica determinada por el método BET, volumen y diámetro de poro calculados por el método BJH en la rama de desorción. Los resultados obtenidos muestran que todos los catalizadores presentan valores de área específica superficial muy próximos entre sí. De la comparación de los valores de superficie específica de los catalizadores con los valores obtenidos para los soportes (Tabla 3) se deduce que la introducción del platino no produce cambios significativos en la superficie específica de los soportes Ce y Ti. Sin embargo, para el caso de la muestra soportada en el soporte mixto CeTi el comportamiento es diferente ya que se observa una disminución del área y un aumento del volumen y tamaño de poro en el catalizador tras la incorporación del Pt sobre este soporte.

**Tabla 6.** Área específica, volumen y diámetro de poro de los catalizadores calcinados calculados a partir de los datos de las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K

Muestra	Área específica (m <sup>2</sup> /g)	Volumen poro (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro poro (nm)
PtCe	62	0,149	7,1
PtTi	65	0,249	13,0
PtCeTi	62	0,312	16,1

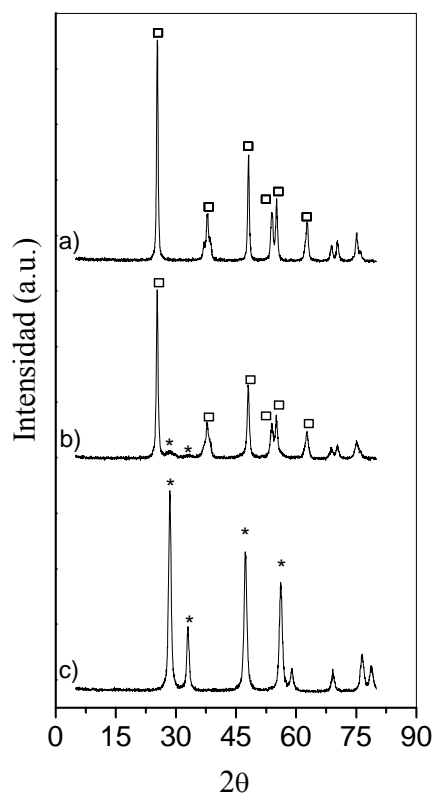


**Figura 4.** *Isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77K (A), y Distribución de tamaño de poro (BJH) (B) para los catalizadores Pt/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (azul), Pt/CeO<sub>2</sub> (negro) y Pt/TiO<sub>2</sub> (rojo).*

### 3.2.2 Difracción de rayos X (XRD)

En la Figura 5 se muestran los difractogramas obtenidos para los catalizadores en estado calcinado. Al igual que lo observado en los difractogramas de los soportes (Figura 2), en el catalizador PtCe sólo se detectaron reflexiones correspondientes a la estructura cristalina de CeO<sub>2</sub> de tipo fluorita cúbica (JCPDS 34-394) mientras que para los catalizadores soportados en Ti y CeTi se detectan picos de característicos de TiO<sub>2</sub> cristalino de estructura anatasa (JCPDS 84-1286). En el catalizador soportado sobre CeTi se observan adicionalmente los dos picos de

difracción poco intensos asociados con partículas cristalinas de óxido de cerio en el catalizador. Sobre ninguno de los catalizadores se detectaron partículas cristalinas asociadas a fases de Pt, posiblemente por estar por estar todas ellas por debajo del límite de detección de la técnica (2% en peso y tamaños cristalinos inferiores a 4nm).



**Figura 5.** Difractogramas de rayos X de los catalizadores calcinados Pt/  $\text{TiO}_2$  (a), Pt/ $\text{TiO}_2$ - $\text{CeO}_2$  (b) y Pt/  $\text{CeO}_2$  (c). Fases cristalinas ( $\square$ )  $\text{TiO}_2$  y (\*)  $\text{CeO}_2$

En la Tabla 7 se resumen los valores de tamaño de las partículas cristalinas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{CeO}_2$  calculados a partir de la ecuación de Scherrer aplicadas a los perfiles de difracción de los catalizadores en estado calcinado. Se observa que la incorporación de Pt no produce cambios importantes en el tamaño de la partícula cristalina de los soportes puros de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{CeO}_2$  (Tabla 4). En el caso del

catalizador PtCeTi se observa un ligero aumento del tamaño de cristal de  $\text{TiO}_2$  tras la incorporación del Pt. Este aumento coincide con la pérdida de área observada para esta muestra (Tabla 6) en relación con el soporte CeTi (Tabla 3).

**Tabla 7.** *Diámetros de partícula cristalina de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{CeO}_2$  en los catalizadores obtenidos mediante la ecuación de Scherrer*

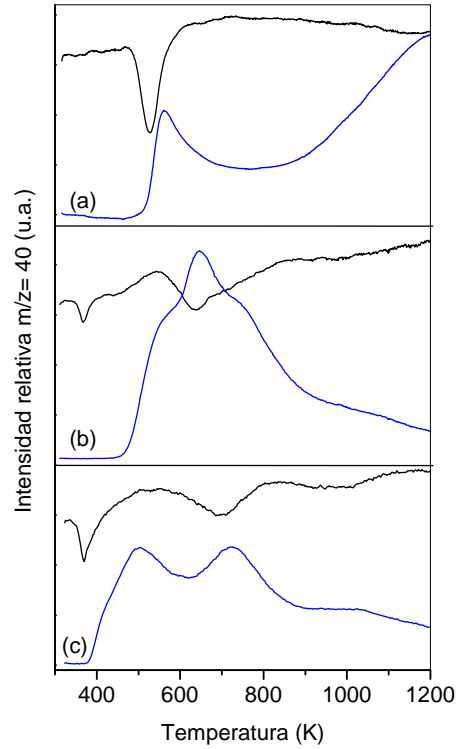
Muestra	$\text{TiO}_2$ (110) dp (nm)	$\text{CeO}_2$ (111) dp (nm)
PtCe		13
PtTi	23	
PtCeTi	20	

### 3.2.3 Reducibilidad de los catalizadores

#### 3.2.3.1 Reducción a temperatura programada (TPR-MS)

La reducibilidad de los catalizadores PtCe, PtTi y PtCeTi se estudió mediante ensayos de reducción a temperatura programada siguiendo la evolución, mediante espectrometría de masas, del consumo de  $\text{H}_2$  ( $m/z=2$ ) y la producción de  $\text{H}_2\text{O}$  ( $m/z=18$ ) (Figura 6).

En el perfil de reducción del catalizador PtCe (Figura 6a) se observa un pico ancho de consumo de hidrógeno en el intervalo 473 K–573 K asociado a la reducción de especies oxidadas de Pt [16]. Comparando este perfil con el de la reducción del soporte  $\text{CeO}_2$  (Figura 3a) se comprueba que la adición de Pt favorece notablemente la reducción de las especies superficiales de ceria, cuyo pico de reducción se desplaza a temperaturas inferiores (500 K) sin afectar a su reducción másica, que sigue ocurriendo a 1173 K [17,18]. La mejora de la reducibilidad superficial del óxido de cerio por la presencia de fases metálicas de Pt es un hecho ampliamente documentado en bibliografía [17,19,20]. Este proceso comienza con la formación en la superficie del óxido de cerio de grupos OH, facilitado por el spillover de  $\text{H}_2$  sobre las especies de  $\text{Pt}^0$ , que se desorben subsiguientemente en forma de agua lo que va acompañado de la reducción de  $\text{Ce}^{4+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$  y la formación de las correspondientes vacantes de oxígeno [18].



**Figura 6.** TPR-MS de catalizadores calcinados: Pt/CeO<sub>2</sub> (a), Pt/TiO<sub>2</sub> (b) Pt/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (c).  
Línea en negro m/z = 2 Línea azul m/z = 18

En el catalizador PtTi se observa un primer consumo de H<sub>2</sub> a 360 K sin producción de H<sub>2</sub>O asociada (Figura 6b). Este primer consumo de hidrógeno se atribuye a la reducción de especies oxidadas de Pt y la posterior hidroxilación de la superficie del óxido de titanio con el agua producida. Teniendo en cuenta que la cantidad de hidrógeno consumido en este primer pico de reducción excede la cantidad de Pt en el catalizador, se deduce que además del Pt, parte del óxido de titanio ha sido reducido. La reducción de la superficie del soporte próxima a las especies reducidas de Pt está facilitada por la adsorción disociativa del hidrógeno sobre estas especies que facilitan la difusión de hidrógeno hacia sobre el soporte y su posterior reducción de acuerdo a la ecuación 5.1:



En el catalizador PtTi aparece un segundo pico de consumo de hidrógeno a 634 K (Figura 6b) que está relacionado con la reducción superficial del óxido de titanio más alejado de las partículas de metal [21-24]. La presencia de platino sobre el soporte de óxido de titanio aumenta su grado de reducción superficial como indican el mayor consumo de hidrógeno y el desplazamiento a menores temperaturas (634 K) observado en la reducción superficial del soporte en el catalizador PtTi con respecto a lo observado en el soporte de óxido de titanio puro (Figura 3b).

En cuanto a la muestra PtCeTi (Figura 6c), su perfil de reducción presenta un primer consumo de hidrógeno a 370 K, relacionado con la reducción de especies oxidadas de Pt. Este pico de reducción también engloba la reducción de las partículas de óxido de cerio dispersas sobre la superficie del catalizador tal y como refleja un consumo de hidrógeno superior a la cantidad de Pt introducida en la muestra. El segundo pico de consumo de hidrógeno observado a 700 K se asocia a la reducción superficial del óxido de titanio. Comparando este pico con el observado para el catalizador PtTi (Figura 6b) se comprueba que la reducción de esta especie es menor y se ha desplazado a temperaturas mayores. La modificación de la reducibilidad superficial del óxido de titanio por la presencia de especies de cerio puede corroborar la interacción superficial Ce-O-Ti sugerida en los estudios de reducibilidad térmica programada de este soporte (Figura 3c).

### 3.2.3.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) de CO quimisorbido

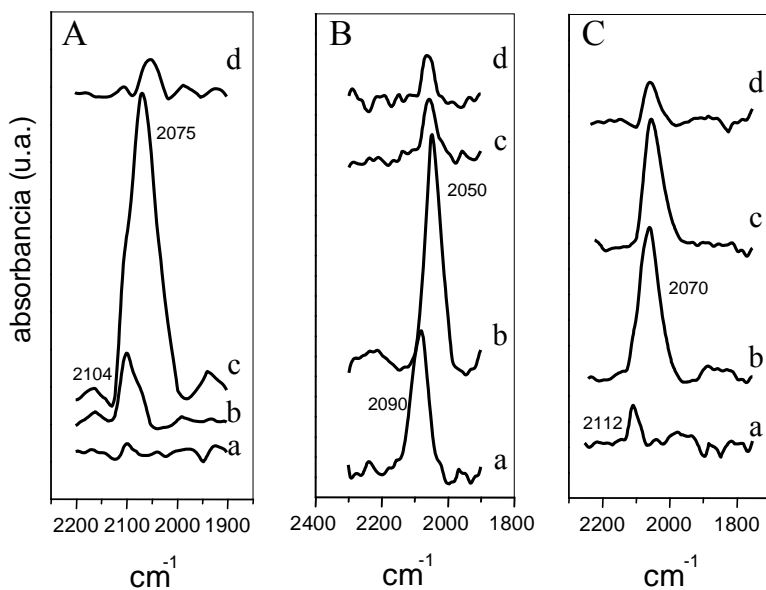
La técnica de espectroscopia infrarroja de CO quimisorbido sobre catalizadores reducidos puede suministrar información acerca de la interacción de las especies de Pt sobre el soporte mediante el análisis de la frecuencia de vibración de las moléculas.

La Figura 7 muestra los espectros infrarrojo de CO quimisorbido sobre los catalizadores calcinados y reducidos a temperaturas comprendidas entre 453 y 653 K. En los espectros de esta figura se distinguen dos regiones en las bandas de absorción de CO (

Tabla 8) a  $2050\text{-}2075\text{ cm}^{-1}$  y  $2100\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a especies de CO linealmente quimisorbido sobre especies de Pt metálico y Pt electrodeficiente respectivamente. En ninguno de los catalizadores se observan frecuencias de



vibración correspondientes a especies CO puente entre dos átomos de Pt, lo que significa que las partículas metálicas de Pt son de pequeño tamaño para todos los soportes.



**Figura 7.** Espectro de IR de CO quimisorbido sobre los catalizadores Pt/CeO<sub>2</sub> (A), Pt/TiO<sub>2</sub> (B) y Pt/CeO<sub>2</sub>TiO<sub>2</sub> (C) en estado calcinado(a) y reducidos: 453 K (b), 553 K (c) y 653 K (d).

**Tabla 8.** Frecuencias de vibración del CO quimisorbido sobre Pt en los catalizadores reducidos

Catalizador	ν CO (cm <sup>-1</sup> )	
	Pt <sup>0</sup> -CO	Pt <sup>δ+</sup> -CO
PtCe	2075	2104
PtCeTi	2070	2112
PtTi	2050	2090

El catalizador PtCe en estado calcinado (Figura 7A,a) presenta una banda poco intensa a 2100 cm<sup>-1</sup> indicativa de la existencia de especies oxidadas de Pt.

Sobre esta muestra se observa, a partir de la reducción a 453 K, una reducción parcial de las especies de Pt como indica la aparición de una banda intensa a  $2104\text{ cm}^{-1}$  (Figura 7A,b). En este catalizador la reducción de las especies de Pt no es total hasta que la temperatura no alcanza 553 K, que es cuando se observa la aparición de una banda a la frecuencia de absorción correspondiente a CO linealmente quimisorbido sobre partículas de platino metálico ( $2075\text{ cm}^{-1}$ , Figura 7A,c).

En el catalizador PtTi en estado calcinado se observa una banda muy intensa de absorción a  $2090\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a moléculas de CO adsorbidas sobre especies de Pt parcialmente reducidas (Figura 7B,a). Tras la reducción a 453 K aparecen sobre la muestra especies de Pt metálico como indica la aparición de una intensa banda de absorción a  $2050\text{ cm}^{-1}$  característica de moléculas de CO linealmente quimisorbidas sobre  $\text{Pt}^0$  (Figura 7B,b). La reducción a temperaturas superiores a 453 K (Figura 7Bc y d) produce un drástico descenso en la intensidad de la banda de absorción a  $2050\text{ cm}^{-1}$  indicativo del menor número de centros metálicos disponibles para la quimisorción de moléculas de CO con el aumento en la temperatura de reducción.

En la muestra PtCeTi en estado calcinado (Figura 7Ca) aparece una banda a  $2112\text{ cm}^{-1}$  característica de moléculas de CO adsorbidas sobre especies parcialmente reducidas de Pt. Esta banda permanece incluso después de la reducción a 453 K (Figura 7C,b). A esta temperatura de reducción se observa una intensa banda de adsorción a  $2070\text{ cm}^{-1}$  (Figura 7C,b) característica de moléculas de CO quimisorbidas linealmente sobre centros metálicos de Pt. Se observa que la reducción a temperaturas superiores a 553 K produce (Figura 7C,d) un notable descenso en la intensidad de la banda de absorción de CO lineal sobre partículas reducidas de Pt.

Comparando en los tres catalizadores las frecuencias de vibración de la banda de absorción de CO linealmente quimisorbido sobre partículas de Pt metálico, se observan frecuencias de absorción superiores para las muestras soportadas en Ce y CeTi (Figura 7). Suponiendo tamaños de partícula similares entre sí, la mayor frecuencia de absorción del CO observada en los catalizadores PtCe y PtCeTi puede ser indicativa de una deficiencia electrónica en los átomos de Pt en estos catalizadores como consecuencia de la mayor interacción de las partículas de Pt con los soportes Ce y CeTi.

### 3.2.3.3 Quimisorción de hidrógeno

La cantidad de átomos de platino expuestos en la superficie de los catalizadores calcinados y reducidos a diferentes temperaturas se han calculado a partir de los datos de quimisorción de hidrógeno. En la Tabla 9 se muestran los valores de dispersión metálica de Pt en porcentaje de átomos metálicos expuestos en la superficie respecto del total añadido a los catalizadores.

**Tabla 9.** Datos de dispersión de Pt en los catalizadores calcinados y reducidos a diferentes temperaturas obtenidos a partir de quimisorción de hidrógeno.

Tª reducción (K)	Dispersión Pt (%)		
	PtTi	PtCe	PtCeTi
calcinada	--	--	--
373	57		--
473	22		27
498		20	
523	--	54	60
548		80	

De los valores presentados en la Tabla 9 se observa que ninguno de los catalizadores en estado calcinado mostró capacidad para la quimisorción de hidrógeno. En los catalizadores reducidos se encuentran diferencias en el grado de dispersión de la fase metálica de Pt en función de la temperatura de reducción aplicada. Así, en los catalizadores PtCe y PtCeTi se observa que la dispersión metálica aumenta al aumentar la temperatura de reducción mientras que por el contrario, el catalizador PtTi muestra un comportamiento diferente. Para este catalizador se alcanza la mayor dispersión metálica tras la reducción a 373 K, disminuyendo la exposición superficial de Pt a medida que aumenta la temperatura de reducción. Para cada uno de los catalizadores el máximo de dispersión varía con la temperatura de reducción. Así, la máxima dispersión alcanzada para los catalizadores PtTi, PtCe y PtCeTi se obtiene para temperaturas de reducción de 373, 548 y 523 K respectivamente. Comparando los valores máximos de dispersión, el orden de exposición superficial de platino crece según la secuencia: PtCe > PtCeTi > PtTi.

Se ha calculado también el tamaño medio de las partículas metálicas de Pt a partir de los datos de dispersión utilizando la ecuación 5.2. [25]:

$$D_p = \frac{M \cdot 6}{D \cdot N_A \cdot \sigma \cdot \rho} \quad [5.2]$$

donde:

$D_p$  = tamaño medio de partícula metálica

$M$  = peso atómico del metal (g/mol)

$\rho$  = densidad del metal (g/nm<sup>3</sup>)

$\sigma$  = superficie del átomo metálico (nm<sup>2</sup>/at)

$N_A$  = número de Avogadro (mol/g)

$D$  = dispersión metálica (%)

En la Tabla 10 se recogen los valores de diámetro de partícula para todos los catalizadores calculados a partir del valor de dispersión obtenido tras la reducción de los catalizadores a 523 K, excepto para el caso del catalizador PtTi, en el que se ha utilizado el valor de dispersión tras su reducción a 373 K. Se observa que para todos los soportes se obtienen partículas de tamaño medio de Pt muy pequeño y de tamaño similar.

**Tabla 10.** *Tamaño medio de partícula metálica de Pt calculada a partir de los datos de dispersión metálica*

Catalizador	$D_p$ (nm)
PtTi	2.6
PtCe	2.8
PtCeTi	2.5

### 3.2.4 Composición y estado químico (XPS, XANES, EXAFS)

#### 3.2.4.1 Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X

Las especies químicas y relaciones atómicas existentes en la superficie de los catalizadores calcinados han sido evaluadas mediante la técnica XPS. Se analizaron los niveles energéticos Pt 4f, Ce 3d y Ti 2p. La Tabla 11 presenta las

energías de ligadura obtenidas para el nivel Pt 4f así como las diferentes relaciones atómicas superficiales calculadas por esta técnica.

**Tabla 11.** Energías de ligadura del nivel Pt 4f y relaciones atómicas superficiales obtenidas por XPS para los catalizadores calcinados

Muestra	B.E. (eV) Pt 4f <sub>7/2</sub>	% Ce <sup>4+</sup>	Relación atómica superficial (másica)		
			Pt/Ce	Pt/Ti	Ce/Ti
PtCe	72.4 (54%)	90 (80) <sup>a</sup>	0.012 (0.004)		
	73.1 (46%)				
PtTi	71.7 (29%)			0.007	
	73.0 (71%)			(0.002)	
PtCeTi	71.9 (23%)	35 (50)	0.854 (0.062)	0.094	0.11
	73.4 (77%)			(0.0021)	(0.032)

<sup>a</sup> entre paréntesis porcentaje de Ce<sup>4+</sup> en el soporte del catalizador

Los catalizadores calcinados presentan un pico asimétrico correspondiente al nivel Pt 4f<sub>7/2</sub> que se resuelve en dos componentes a energías de ligadura comprendidas entre 71,7-71,9 y entre 72,4-73,4 eV respectivamente. La componente que aparece a 72,4-73,4 eV se relaciona con especies oxidadas de Pt [26] mientras que la componente a 71,7-71,9 eV presenta una energía de ligadura mayor que lo reportado en literatura para especies de platino metálico (70.9 eV) [11]. Este mayor valor de energía de ligadura puede estar producido por la presencia de especies de platino reducido que presentan una fuerte interacción con el soporte, lo que provoca la polarización electrónica de los clusters de Pt [27]. Los porcentajes de especies asociadas a las dos componentes del nivel Pt 4f<sub>7/2</sub> indican que el catalizador soportado en CeO<sub>2</sub> posee la mayor proporción de especies oxidadas de platino en estado calcinado.

El catalizador PtCeTi presenta una menor proporción de Ce en estado 4+ en comparación con la proporción observada en el catalizador PtCe. Este hecho está posiblemente relacionado con el menor tamaño de las partículas de óxido de cerio depositadas sobre el TiO<sub>2</sub> lo que facilita su reducibilidad [10,28]. Finalmente, en el catalizador PtCeTi se observa una disminución en la relación atómica Ce/Ti superficial en comparación con la relación atómica superficial del soporte, lo que

es indicativo del depósito preferencial del platino sobre las especies de cerio dispersas en el soporte de  $\text{TiO}_2$ . Las relaciones atómicas superficiales Pt/Ce/Ti de los catalizadores calcinados (Tabla 11) muestran un orden de exposición superficial de Pt creciente según el orden:  $\text{Pt/Ce} \cong \text{Pt/Ti} > \text{Pt/CeTi}$

#### 3.2.4.2 Espectroscopia de absorción de rayos X (XANES, EXAFS)

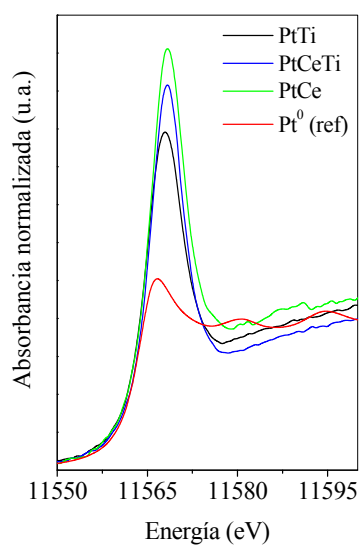
Se estudiaron los catalizadores calcinados mediante espectroscopia de absorción de rayos X para obtener información acerca de la estructura y estado electrónico de las partículas de platino presentes en los catalizadores. Para ello se registraron los espectros XANES de las muestras en el borde  $L_{\text{III}}$  de absorción del Pt. Este borde de absorción se debe a las transiciones electrónicas desde el orbital 2p a los orbitales 5d del átomo de Pt, de tal forma que la adsorción en este borde indica el grado de desocupación del orbital 5d, es decir, el grado de oxidación en que se encuentra el Pt.

En la Figura 8 se muestran los espectros de absorción de rayos X en el borde  $L_{\text{III}}$  del Pt para los catalizadores calcinados PtCe, PtTi y PtCeTi junto con el patrón de absorción de referencia correspondiente a una lámina de platino metálico.

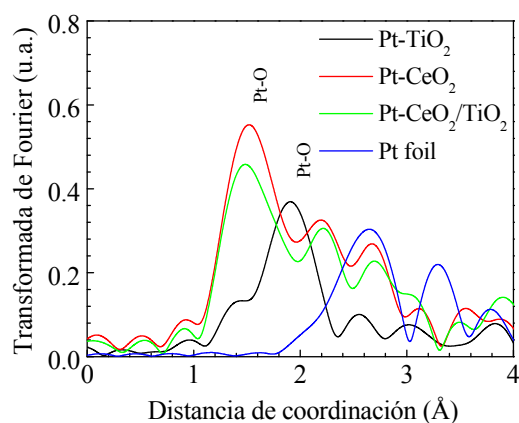
Se observa que los tres catalizadores presentan un espectro similar y diferente al de la referencia de platino metálico. La intensidad en la absorción es diferente para los tres catalizadores y superior a la alcanzada por el patrón de platino metálico. La forma e intensidad del espectro de absorción obtenido en los catalizadores indica que las especies de Pt se encuentran en estado oxidado y en concentración creciente según el orden:  $\text{PtTi} > \text{PtCeTi} > \text{PtCe}$  [5,29].

También se analizaron los catalizadores calcinados mediante la técnica EXAFS con el fin de obtener los números y distancias de coordinación promedio alrededor de los átomos de Pt. En la Figura 9 se muestran las transformadas de Fourier de los espectros EXAFS en el borde  $L_{\text{III}}$  del Pt para los catalizadores calcinados PtCe, PtTi y PtCeTi junto con la referencia correspondiente a una lámina de platino metálico. Se observa en la Figura 9 que los catalizadores PtCe y PtCeTi presentan un mismo pico a una distancia de coordinación Pt-O de 1.5 Å que indica un mismo tipo de especies de óxido de Pt en estos catalizadores [26,29]. Sin embargo, en el catalizador PtTi se observa el pico de absorción a una distancia de coordinación Pt-O mayor (2 Å, Figura 9) lo que indica la presencia en este catalizador de un tipo de óxido de Pt de diferente naturaleza y coordinación que el

encontrado en las muestras PtCe y PtCeTi. La diferente naturaleza de las especies de Pt presentes en el soporte  $\text{TiO}_2$  respecto de las detectadas en el soporte  $\text{CeO}_2$ - $\text{TiO}_2$  y la similitud de las detectadas en este soporte con las observadas en el soporte de  $\text{CeO}_2$  sugiere que las especies de Pt en el soporte mixto se depositan preferentemente sobre las especies de cerio de este soporte.



**Figura 8.** Espectros XANES en el borde Pt  $L_{III}$  de los catalizadores calcinados

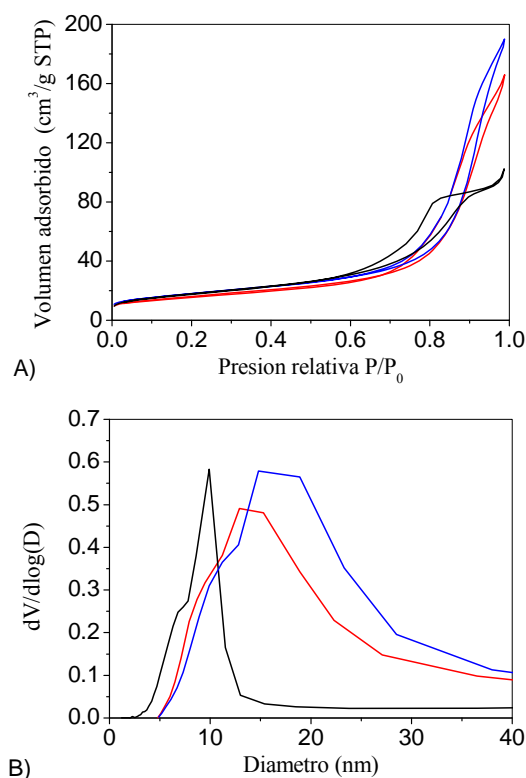


**Figura 9.** Transformadas de Fourier de los espectros EXAFS en el borde  $L_{III}$  del Pt de los catalizadores calcinados

### 3.3 Caracterización fisicoquímica de catalizadores reducidos

#### 3.3.1 Análisis textural (Isoterma de adsorción de N<sub>2</sub>)

En las Figura 10A y B se muestran respectivamente las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K y la distribución de tamaño de poro en la rama de desorción calculados por el método BJH para los catalizadores reducidos bajo H<sub>2</sub> a 523 K.



**Figura 10.** *Isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77K (A) y distribución de tamaño de poro (BJH) (B) para los catalizadores reducidos: Pt/CeO<sub>2</sub> (negro), Pt/TiO<sub>2</sub> (rojo) y Pt/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (azul).*

Se observa que tras la reducción, todos los catalizadores presentan isothermas con el mismo tipo de bucle de histéresis (Tipo H1 según la IUPAC) que



los observados en los correspondientes catalizadores frescos (Figura 4) y en los soportes (Figura 1).

En la Tabla 12, se resumen las principales características texturales que se extraen de las isothermas de adsorción sobre los catalizadores reducidos: área específica, volumen y tamaño de poro. De la comparación de estos resultados con los valores obtenidos para los catalizadores calcinados (Tabla 6) se observa que no se producen cambios texturales significativos en ninguno de los catalizadores durante el tratamiento de reducción aplicado.

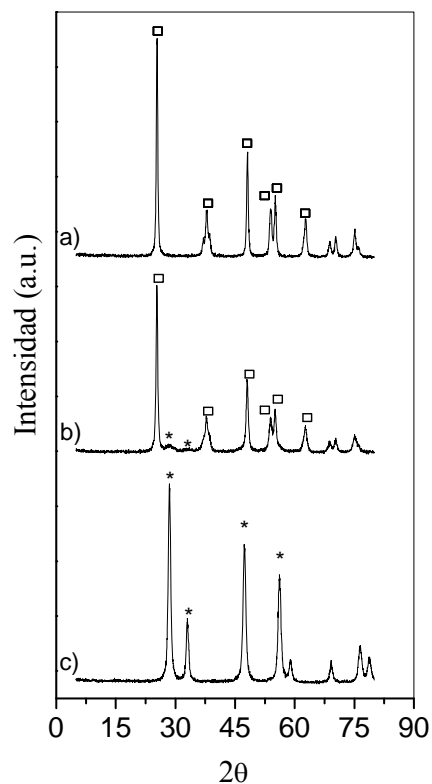
**Tabla 12.** Área específica, volumen y diámetro de poro de los catalizadores reducidos calculados a partir de los datos de las isothermas de adsorción de  $N_2$  a 77 K

Muestra	Área específica ( $m^2/g$ )	Volumen poro ( $cm^3/g$ )	Diámetro poro (nm)
PtCe	63	0,151	8,1
PtTi	64	0,249	13,6
PtCeTi	62	0,307	16,2

### 3.3.2 Difracción de rayos X (XRD)

En la Figura 11 se muestran los difractogramas correspondientes a los catalizadores reducidos. Tras la reducción se observan en los catalizadores las mismas fases de óxido de cerio y titanio que las detectadas en los soportes (Figura 2) y en los catalizadores en estado calcinado (Figura 4). Sobre ninguno de los catalizadores se detectaron partículas cristalinas asociadas a fases reducidas de Pt, posiblemente por estar todas ellas por debajo del límite de detección de la técnica (2% en peso y tamaños cristalinos inferiores a 4nm).

En la Tabla 13 se resumen los valores de tamaño de las partículas cristalinas de  $TiO_2$  y  $CeO_2$  calculados a partir de la ecuación de Scherrer aplicadas a los perfiles de difracción de los catalizadores en estado reducido. Se observa que el tratamiento de reducción aplicado a los catalizadores no produce cambios importantes en el tamaño de las partículas cristalinas de los soportes puros de  $TiO_2$  y  $CeO_2$  (Tabla 4).



**Figura 11.** Difractogramas de rayos X de los catalizadores calcinados Pt/  $\text{TiO}_2$  (a), Pt/ $\text{TiO}_2$ - $\text{CeO}_2$  (b) y Pt/  $\text{CeO}_2$  (c). Fases cristalinas ( $\square$ )  $\text{TiO}_2$  y (\*)  $\text{CeO}_2$

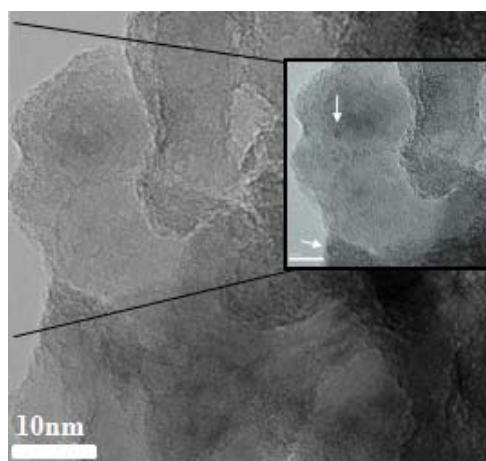
**Tabla 13.** Diámetros de partícula cristalina de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{CeO}_2$  en los catalizadores reducidos obtenidos mediante la ecuación de Scherrer

Muestra	$\text{TiO}_2$ (110) dp (nm)	$\text{CeO}_2$ (111) dp (nm)
PtCe		13
PtTi	23	
PtCeTi	20	

### 3.3.3 Microscopia electrónica de transmisión

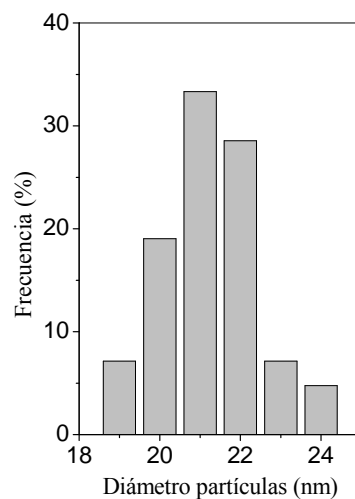
Se realizó el estudio por microscopia electrónica de transmisión con el objetivo de estudiar la estructura y forma de las partículas presentes en los catalizadores reducidos bajo  $H_2$  a 523 K.

La Figura 12 presenta una micrografía representativa del catalizador PtTi reducido. En el catalizador se distinguen partículas de Pt de forma esférica (señalados con una flecha en la figura) dispersas sobre el soporte de  $TiO_2$  con un tamaño medio de 1.6 nm. A partir del conteo de las partículas de  $TiO_2$  se obtuvo un valor para el tamaño medio de partículas cristalinas del soporte igual a 22 nm (ver Figura 13) que es similar al calculado a partir de los difractogramas de rayos X (Tabla 13).

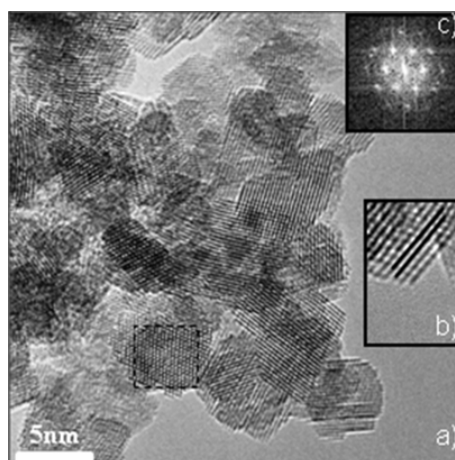


**Figura 12.** Micrografía TEM representativa del catalizador Pt/ $TiO_2$  reducido

En la Figura 14 se muestra una micrografía TEM representativa del catalizador PtCe reducido. En este catalizador se observan partículas individuales de  $CeO_2$  de tamaño nanométrico formando agregados (Figura 14 a).



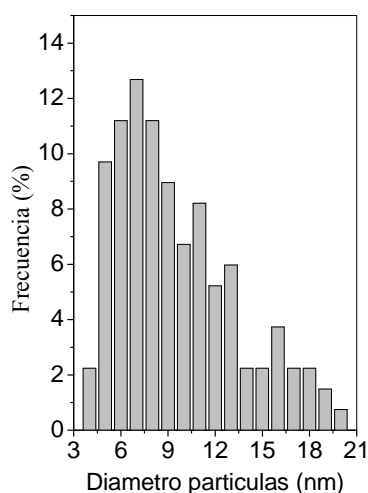
**Figura 13.** Histograma de distribución de tamaño de partícula de  $\text{TiO}_2$  en el catalizador  $\text{Pt/TiO}_2$  reducido



**Figura 14.** Micrografía TEM representativa del catalizador  $\text{Pt/CeO}_2$  reducido (a) detalle de partícula individual (b) y diagrama de difracción de electrones (c)

Mediante el conteo de las partículas de  $\text{CeO}_2$  se ha determinado el tamaño medio de partícula de  $\text{CeO}_2$ , encontrándose que presenta un valor medio de 8 nm, con una distribución de tamaño de partícula que abarca desde los 4-20 nm (Figura 15). El diámetro obtenido por esta técnica es menor que el obtenido a partir de los

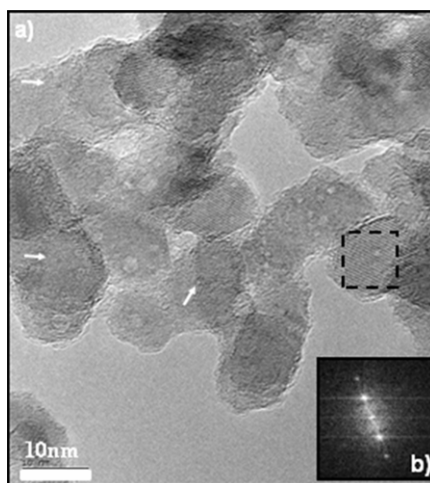
difractogramas de rayos X (13 nm, Tabla 13) debido a que por microscopia pueden observarse las partículas de diámetro próximo a 4 nm que son invisibles en la difracción de rayos X. El óxido de cerio del soporte posee estructura fluorita como lo demuestran los espaciados interplanares de  $2.73 \text{ \AA}$  calculados en la Figura 14(b) que se corresponden con el plano  $\langle 111 \rangle$  del  $\text{CeO}_2$  con dicha estructura. En la Figura 14(c) se confirma dicha estructura mediante el diagrama de difracción de electrones sobre la zona señalada en la imagen, que se corresponde a la familia de planos  $\langle 110 \rangle$  de la estructura fluorita del óxido de cerio. En este catalizador no ha sido posible distinguir las partículas de Pt debido a que su concentración en la muestra que dificulta su localización y también por el fuerte contraste de los cristales de  $\text{CeO}_2$  que entorpecen la visión de las partículas de platino (Figura 14 a).



**Figura 15.** Histograma de distribución de tamaño de partícula de  $\text{CeO}_2$  en el catalizador  $\text{Pt/CeO}_2$  reducido

La Figura 16 se corresponde con una micrografía TEM representativa del catalizador reducido  $\text{PtCeTi}$ . En el catalizador se distinguen partículas de Pt de forma esférica dispersas (señaladas con una flecha en la figura) sobre el soporte con un tamaño medio de 1.3 nm. En la micrografía de este catalizador también se distinguen partículas individuales de  $\text{CeO}_2$  de 11 nm de tamaño, confirmadas por el estudio del diagrama de difracción de electrones (Figura 16b) y mediante el análisis EDX realizado durante el análisis.

En Tabla 14 se recogen los valores de tamaño medio de las partículas metálica de Pt obtenidos a partir de las micrografías TEM para los tres catalizadores reducidos. Se comprueba que los catalizadores PtTi y PtCeTi presentan partículas metálicas de Pt de similar tamaño y ligeramente superiores a los obtenidos a partir de los resultados de quimisorción de hidrógeno (Tabla 9). Esta diferencia es normal teniendo en cuenta que por quimisorción la media de tamaño de partícula es global y por TEM se obtiene realizando el conteo en pequeñas regiones de la muestra.



**Figura 16.** Micrografía TEM representativa del catalizador Pt/CeO<sub>2</sub>TiO<sub>2</sub>

**Tabla 14.** Tamaño medio de partícula de Pt medida a partir de las micrografías TEM de catalizadores reducidos

Muestra	D <sub>p</sub> Pt (nm)
PtCe	--
PtTi	1.6
PtCeTi	1.3

### 3.3.4 Composición y estado químico

#### 3.3.4.1 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

Los cambios químicos superficiales en los catalizadores tras el proceso de reducción en hidrógeno a 523 K se estudiaron mediante análisis XPS. La Tabla 15 resume las energías de ligadura obtenidas para el nivel Pt 4f así como las diferentes relaciones atómicas superficiales calculadas por esta técnica.

**Tabla 15.** Energías de ligadura del nivel Pt 4f y relaciones atómicas superficiales obtenidas por XPS para los catalizadores reducidos a 523 K

Muestra	B.E.(eV) Pt 4f <sub>7/2</sub>	% Ce <sup>4+</sup>	Relación atómica XPS (bulk)		
			Pt/Ce	Pt/Ti	Ce/Ti
PtCe	70.8 (37%)	70 (60) <sup>a</sup>	0.004		
	72.1 (63%)		(0.004)		
PtTi	71.7	--		0.002 (0.002)	
PtCeTi	71.5	30 (50) <sup>a</sup>	0.126 (0.062)	0.009 (0.0021)	0.071 (0.032)

<sup>a</sup> Porcentaje de Ce<sup>4+</sup> en el soporte del catalizador

Los catalizadores reducidos presentan energías de ligadura correspondientes al nivel Pt 4f<sub>7/2</sub> comprendidas entre 70,8-72,1 eV (Tabla 15). De acuerdo con los datos publicados [26,30], la componente a mayor energía de ligadura (72,1 eV) está relacionada con partículas de Pt en estado electrodeficiente (Pt<sup>δ+</sup>) mientras que la situada alrededor de 71 eV es característica de la presencia de especies metálicas de Pt (Pt<sup>0</sup>). Como se observa en la Tabla 15, la muestra soportada en CeO<sub>2</sub> (PtCe) contiene la mayor proporción de especies de Pt con carácter electrodeficiente. Este hecho puede derivarse de la fuerte interacción entre las especies de Pt y el soporte de CeO<sub>2</sub> que dificultaría la reducción total de las partículas de Pt [31]. Comparando los valores de energía de ligadura del nivel Pt 4f en los catalizadores PtTi y PtCeTi (Tabla 15) se observa que para el soporte mixto CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> aparece a un valor ligeramente inferior. Teniendo en cuenta la fuerte interacción Pt-Ce detectada en el catalizador PtCe, la menor energía de ligadura de

las especies de Pt observada en el soporte mixto  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  puede interpretarse como derivada de la interacción de las especies de Pt con las entidades de cerio presentes en el soporte mixto.

En los tres catalizadores, las relaciones atómicas superficiales Pt/Ce y Pt/Ti tras reducción (Tabla 15) son menores que las observadas para los catalizadores en estado calcinado (Tabla 11). Este hecho indica una transformación en el tamaño de partícula de los precursores de platino durante el proceso de reducción. El grado de pérdida de exposición superficial de Pt depende del soporte, apreciándose en la muestra soportada en el soporte mixto  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  la mayor pérdida relativa en el grado de exposición superficial de platino.

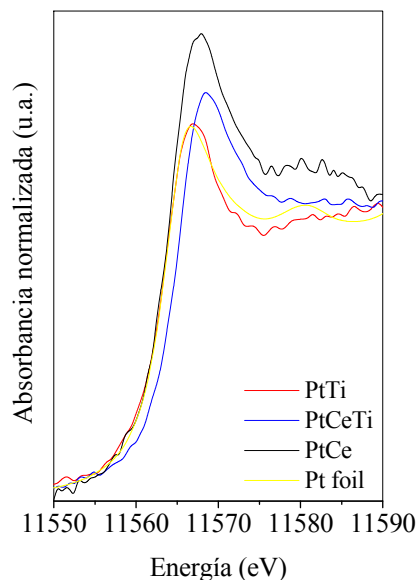
#### 3.3.4.2 Espectroscopia de absorción de rayos X (XANES)

Se estudiaron los catalizadores mediante espectroscopia de absorción de rayos X para obtener información acerca de la estructura y estado electrónico de las partículas de platino y óxido de cerio presentes en los catalizadores reducidos bajo CO a 523 K. Para ello se registraron los espectros XANES de las muestras en el borde  $L_{III}$  de absorción del Pt y Ce.

En la Figura 17 se muestran los espectros de absorción de rayos X en el borde  $L_{III}$  del Pt para los catalizadores reducidos PtCe, PtTi y PtCeTi junto con el patrón de absorción de referencia correspondiente a una lámina de platino metálico.

Se observa que el espectro XANES del catalizador soportado en  $\text{TiO}_2$  (PtTi) presenta un perfil similar al registrado para el patrón de Pt metálico, lo que significa que las partículas de Pt presentes en el catalizador se encuentran en estado metálico tras la reducción. Los espectros de absorción de los catalizadores soportados en  $\text{CeO}_2$  (PtCe) y  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  (PtCeTi) sin embargo presentan diferencias respecto del patrón de absorción correspondiente al platino metálico. Para estas muestras se observa un borde de absorción más intenso y a mayor energía que en el caso del platino metálico, lo que indica cierto carácter electrodeiciente de las partículas tras el tratamiento de reducción a 523 K.

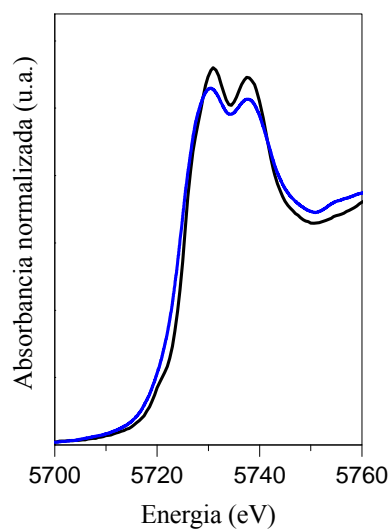




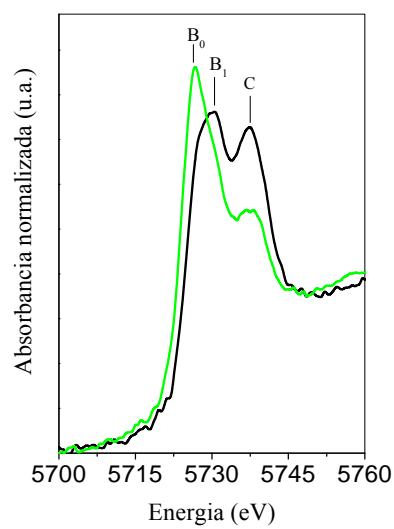
**Figura 17.** Espectro XANES en el borde  $L_{III}$  del Pt de los catalizadores reducidos

El estado de las partículas de  $CeO_2$  en los catalizadores reducidos PtCe y PtCeTi se estudió a partir del espectro de absorción XANES del borde  $L_{III}$  del Ce. En el espectro de absorción XANES de materiales con Ce se pueden distinguir las especies Ce (IV), que presentan dos picos de absorción característicos de la misma intensidad (nombrados como  $B_1$  y C en la Figura 19), de las especies Ce (III) caracterizadas por un solo pico intenso de absorción a menor energía ( $B_0$ ) [16]. Las Figuras 18 y 19 presentan respectivamente los espectros de absorción de rayos X en el borde  $L_{III}$  del Ce para los catalizadores reducidos PtCe y PtCeTi junto con el patrón de absorción de referencia correspondiente a  $CeO_2$ .

El catalizador reducido soportado en  $CeO_2$  (PtCe Figura 18) presenta un espectro XANES con un perfil característico de especies  $CeO_2$ . Por el contrario, el catalizador reducido soportado en el soporte mixto  $CeO_2$ - $TiO_2$  (PtCeTi Figura 19) presenta un espectro de absorción con una contribución importante de especies Ce (III) indicativa de la reducción parcial de las entidades de cerio presentes en el soporte. Esta mayor reducibilidad de las especies de cerio en el soporte mixto  $CeO_2$ - $TiO_2$  respecto del soporte puro de  $CeO_2$  está en línea con los resultados de TPR y XPS presentados a lo largo de este capítulo.



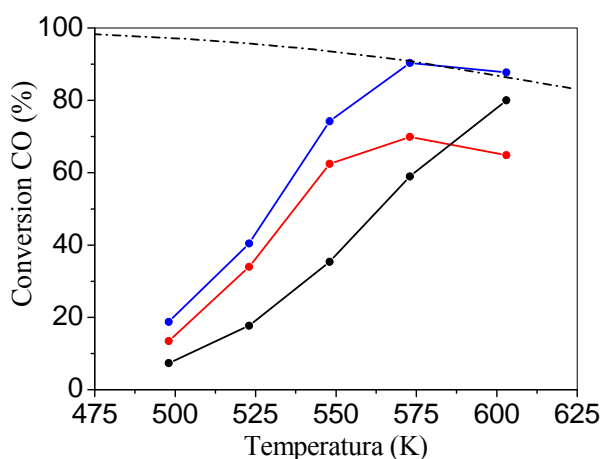
**Figura 18.** Espectro XANES en el borde  $L_{III}$  del Ce en el catalizador Pt/CeO<sub>2</sub> reducido (azul) y CeO<sub>2</sub> (negro)



**Figura 19.** Espectro XANES en el borde  $L_{III}$  del Ce en el catalizador Pt/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> reducido (verde) y CeO<sub>2</sub> (negro).

### 3.4 Actividad y estructura de los catalizadores en la reacción de desplazamiento de gas de agua

La Figura 20 muestra el grado de conversión de CO obtenido en la reacción de desplazamiento de gas de agua sobre los catalizadores de Pt reducidos, previamente al ensayo de actividad, a 523 K bajo un caudal gaseoso de 30 ml/min de H<sub>2</sub> (10% vol) en N<sub>2</sub> durante 60 min. Los ensayos de actividad fueron realizados usando 200 mg de catalizador, una velocidad espacial de paso GHSV=21200 Lh<sup>-1</sup>kg<sup>-1</sup>, con una relación molar de alimentación H<sub>2</sub>O/CO=6.9 y presión atmosférica.



**Figura 20.** Conversión de CO en la reacción de desplazamiento de gas de agua sobre los catalizadores Pt/CeO<sub>2</sub>TiO<sub>2</sub> (azul), Pt/TiO<sub>2</sub> (rojo) y Pt/CeO<sub>2</sub> (negro). La línea de puntos representa la conversión en el equilibrio

Como se observa en la Figura 20, se encuentran diferencias importantes en la actividad de los catalizadores en función del soporte usado para dispersar el Pt. Así, el catalizador más activo en todo el rango de temperaturas fue el soportado en el soporte mixto CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (PtCeTi) seguido del soportado en TiO<sub>2</sub> (PtTi) y siendo el catalizador soportado en CeO<sub>2</sub> (PtCe) el que presentó la menor actividad a bajas temperaturas. A destacar la desactivación que sufre el catalizador soportado en TiO<sub>2</sub> (PtTi) a temperaturas superiores a 548 K.

A partir de los datos de conversión se calcularon las energías de activación de la reacción sobre los diferentes catalizadores que se resumen en la Tabla 16. Los

valores calculados de la energía de activación están en el orden de magnitud, dentro del error experimental, de los valores reportados en bibliografía para este tipo de reacción [32]. Teniendo en cuenta, como se deriva del estudio de quimisorción de  $H_2$  (Tabla 9), el similar tamaño de las partículas de Pt en los tres catalizadores, la variación encontrada en la energía de activación de la reacción sobre los diferentes catalizadores indica que ésta depende fundamentalmente de la naturaleza del soporte, no de la fase metálica. Este resultado coincide con lo encontrado por Bunluesin y cols [33], quienes reportan valores de 45.9 kJ/mol para catalizadores de Pt, Rh, o Pd soportados sobre  $Ce_2O_3$  y por lo reportado por Kondarides y cols [34], que encuentran valores de 65.6 y 71.5 kJ/mol para catalizadores de Pt, Ru, Rh o Pd soportado sobre  $TiO_2$

**Tabla 16.** Valores de la energía de activación de la reacción de desplazamiento de gas de agua sobre los catalizadores Pt/ $TiO_2$ , Pt/ $CeO_2$  y Pt/ $CeO_2$ - $TiO_2$

Catalizador	Ea (kJ/mol)
PtTi	69.8
PtCeTi	56.7
PtCe	49.8

Por otro lado, se comprueba que son valores de Ea inferiores al obtenido cuando se utiliza como soporte la titania calcinada a 473 K (38 kJ/mol para el catalizador I-Cl, capítulo 4). Este resultado indica de nuevo que la energía de activación depende fundamentalmente de las características del soporte, viéndose afectada cuando las propiedades de éste son modificadas, como por ejemplo al variar el tamaño de partícula cristalina. También Panagiotopoulou et al [35] encuentra que la Ea disminuye cuando el tamaño de cristal en la titania es menor.

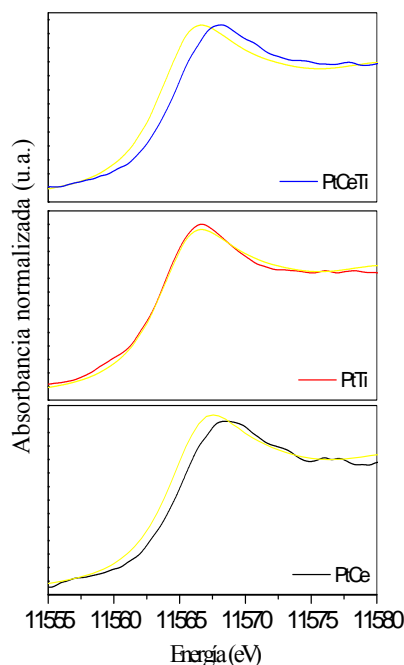
### 3.4.1 Caracterización de los catalizadores bajo condiciones de reacción

#### 3.4.1.1 Espectroscopia de adsorción de rayos X (in situ XANES)

Se estudiaron los catalizadores mediante espectroscopia de absorción de rayos X para obtener información acerca de la estructura y estado electrónico de las partículas de platino y óxido de cerio presentes en los catalizadores bajo

condiciones de reacción. Para ello se registraron los espectros XANES de las muestras en el borde L de absorción del Pt y Ce.

En la Figura 21 se muestran los espectros XANES en el borde  $L_{III}$  del Pt de los catalizadores durante reacción a 523 K. Para el catalizador soportado en  $TiO_2$  (Figura 21) se observa que su espectro XANES no muestra importantes diferencias con respecto al obtenido para el patrón de Pt metálico, lo que es indicativo de la existencia en este catalizador de especies metálicas de platino bajo condiciones de reacción.

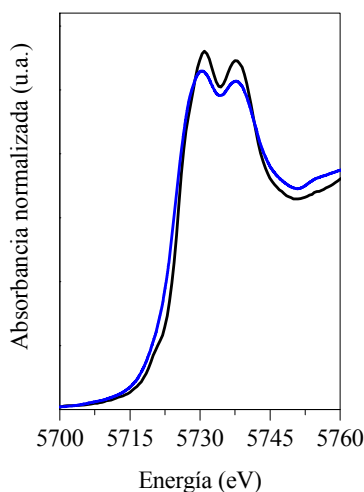


**Figura 21.** Espectro XANES en el borde  $L_{III}$  del Pt para los catalizadores bajo condiciones de reacción (en amarillo la lámina de Pt)

Los espectros XANES bajo condiciones de reacción de los catalizadores soportados sobre  $CeO_2$  (Figura 21) y  $CeO_2-TiO_2$  (Figura 21) presentan por el contrario una intensidad de adsorción por debajo de la correspondiente al patrón de Pt metálico usado como referencia. Este hecho es indicativo de un cierto enriquecimiento en la densidad de carga de las partículas de platino metálicas de estos catalizadores en condiciones de reacción. Esta variación en la carga de las

partículas de platino cuando el cerio está presente en la formulación del soporte puede estar asociada a una transferencia electrónica desde las partículas metálicas hacia especies del soporte o bien a diferencias en el mecanismo de reacción sobre estos catalizadores que tengan como consecuencia la polarización de las partículas metálicas.

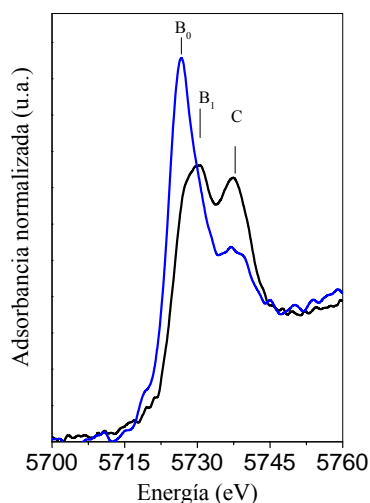
Los espectros XANES del borde de absorción Ce  $L_{III}$  en de los catalizadores soportados en  $CeO_2$  y  $CeO_2-TiO_2$  registrados bajo condiciones de reacción se muestran respectivamente en las Figura 22 y 22.



**Figura 22.** Espectro XANES en el borde  $L_{III}$  del Ce para el catalizador Pt/ $CeO_2$  bajo condiciones de reacción (azul) y  $CeO_2$  (negro).

El catalizador soportado en  $CeO_2$  (Figura 22) presenta bajo condiciones de reacción un espectro XANES igual al encontrado en el catalizador reducido (Figura 18) y característico de especies  $CeO_2$ . Por el contrario, el catalizador reducido soportado en el soporte mixto  $CeO_2-TiO_2$  (Figura 23) presenta un espectro de absorción con una contribución importante de especies Ce (III) indicativa de la reducción parcial bajo condiciones de reacción de las entidades de cerio presentes en el soporte. Comparando este espectro con el correspondiente al catalizador PtCeTi reducido fresco (Figura 19) se observa una mayor intensidad en el pico de adsorción  $B_0$ . Esto significa que las pequeñas partículas de ceria dispersas sobre la

titania en el catalizador PtCeTi se reducen aún más bajo condiciones de reacción, lo que es indicativo de la participación de estas entidades en la reacción.



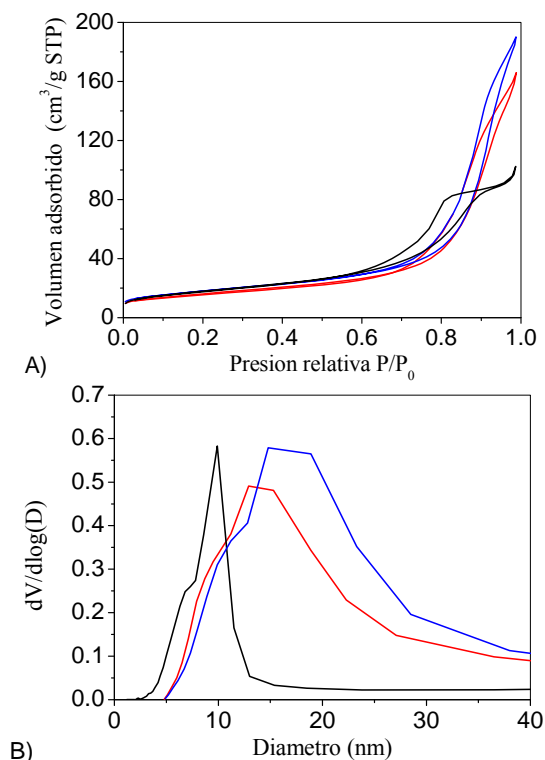
**Figura 23.** Espectro XANES en el borde  $L_{III}$  del Ce para el catalizador Pt/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (azul) y CeO<sub>2</sub> (negro) bajo condiciones de reacción

### 3.5 Caracterización fisicoquímica de catalizadores usados

#### 3.5.1 Análisis textural

En la Figura 24 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K para los catalizadores usados durante 30 horas en la reacción de desplazamiento de gas de agua

Se observa que tras el uso en reacción, todos los catalizadores presentan isotermas con el mismo tipo de bucle de histéresis (Tipo H1 según la IUPAC) que los observados en los correspondientes catalizadores reducidos frescos (Figura 4) y en los soportes (Figura 1).



**Figura 24.** *Isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77K (A) y distribución de tamaño de poro (BJH) (B) para los catalizadores usados: Pt/CeO<sub>2</sub> (negro), Pt/TiO<sub>2</sub> (rojo) y Pt/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (azul).*

En la Tabla 17, se resumen las principales características texturales que se extraen de las isotermas de adsorción sobre los catalizadores usados: área específica y volumen y tamaño de poro. De la comparación de estos resultados con los valores obtenidos para los catalizadores reducidos frescos (Tabla 12) se observa que el catalizador PtTi es el que presenta menor área superficial mientras que los catalizadores PtCe y PtCeTi no sufren cambios texturales importantes tras su uso en reacción. Para la muestra PrTi se comprueba que el descenso en el área superficial va acompañado de un aumento del tamaño y volumen de poro, probablemente debido a una cristalización de las paredes que separan los mesoporos del soporte.



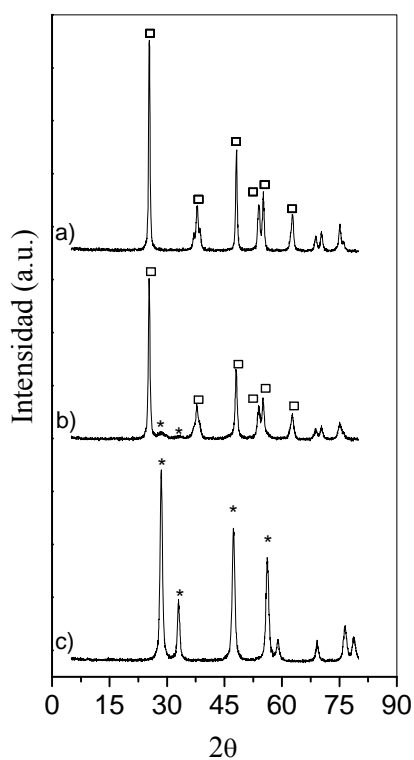
**Tabla 17.** *Área específica, volumen y diámetro de poro de los catalizadores usados en reacción calculados a partir de los datos de las isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77 K*

Muestra	Área específica ( $m^2/g$ )	Volumen poro ( $cm^3/g$ )	Diámetro poro (nm)
PtCe	64	0.159	9.2
PtTi	57	0.257	14.7
PtCeTi	64	0.294	15.9

### 3.5.2 Difracción de rayos X

En la Figura 25 se muestran los difractogramas correspondientes a los catalizadores usados en reacción. En todos los catalizadores usados se observan las mismas fases de óxido de cerio y titanio que las detectadas en los soportes (Figura 2) y en los catalizadores reducidos frescos (Figura 11).

En la Tabla 18 se resumen los valores de tamaño de las partículas cristalinas de  $TiO_2$  y  $CeO_2$  calculados a partir de la ecuación de Scherrer aplicadas a los perfiles de difracción de los catalizadores usados en reacción. De la comparación de los tamaños de partícula entre los catalizadores reducidos frescos (Tabla 13) y usados en reacción Tabla 18 se comprueba que tras reacción únicamente se produce un aumento de tamaño en las partículas de  $TiO_2$  en la muestra PtTi. Este crecimiento puede estar asociado a una cristalización de las paredes que separan los mesoporos[5,34,36], ya que también se ha comprobado con el análisis textural un descenso en el área específica de esta muestra.



**Figura 25.** Difractogramas de rayos X de los catalizadores usados en reacción,  $\text{Pt/TiO}_2$  (a)  $\text{Pt/TiO}_2\text{-CeO}_2$  (b) y  $\text{Pt/CeO}_2$  (c)

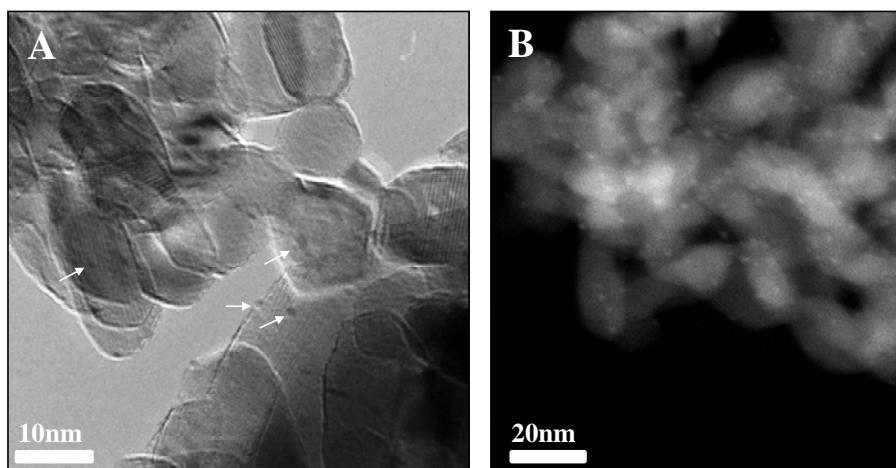
**Tabla 18.** Tamaño de partícula cristalina de  $\text{CeO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  en los catalizadores usados

Muestra	$\text{TiO}_2$ (110)	$\text{CeO}_2$ (111)
	dp (nm)	dp (nm)
PtCe		13.1
PtTi	24.8	
PtCeTi	20.5	

### 3.5.3 Microscopía electrónica de transmisión

Se ha realizado un estudio morfológico del catalizador PtTi usado en reacción mediante la técnica de microscopía electrónica con el fin de dilucidar si la sinterización de la fase metálica es el fenómeno que provoca la pérdida de actividad encontrada para este catalizador cuando la temperatura en reacción supera 548 K (Figura 26).

La Figura 26 presenta una micrografía representativa del catalizador PtTi usado. En las imágenes TEM y STEM (HAADF) de las Figuras 26 A y B se distinguen con claridad partículas individuales mas o menos esféricas de Pt disperso sobre el soporte  $\text{TiO}_2$ . Mediante el conteo de las partículas de Pt se ha determinado el tamaño medio de partícula metálica de platino, encontrándose que presenta un valor medio de 1.5 nm. Comparando estos resultados con el obtenido para el catalizador PtTi reducido fresco (Tabla 14) se comprueba que no existe sinterización de la fase metálica de Pt que justifique la pérdida de actividad a alta temperatura encontrada en esta muestra.



**Figura 26.** Micrografía representativa ((A) TEM y (B) STEM) del catalizador Pt/ $\text{TiO}_2$  usado en reacción

## 4. Discusión

### 4.1 Estructura de catalizadores

De los resultados de caracterización fisicoquímica presentados se comprueba que la naturaleza del soporte empleado para dispersar la fase metálica influye notablemente en las características estructurales de las especies de Pt. El estudio de reducibilidad llevado a cabo sobre los catalizadores calcinados utilizando diferentes técnicas (TPR-MS, XANES, FTIR-CO y quimisorción de  $H_2$ ) ha mostrado claramente una diferente reducibilidad tanto de las especies de platino como del soporte. Los ensayos de reducción a temperatura programada (Figura 6) han mostrado que las especies de Pt depositadas sobre el  $TiO_2$  son más fácilmente reducibles que aquellas depositadas en el soporte mixto  $CeO_2$ - $TiO_2$  y mucho más que las soportadas en  $CeO_2$ . Según Huizinga et al [6], la calcinación de sales de platino dispersas sobre soportes del tipo  $TiO_2$  y  $CeO_2$  resulta en la formación de varios tipos de óxidos de Pt superficial ( $PtO$ ,  $PtO_2$  y  $PtO_x$ ) en función del tipo de soporte y de la temperatura de calcinación. Para el caso del  $TiO_2$  se reporta una baja estabilidad térmica de estos óxidos de Pt superficiales, que se decomponen a Pt metálico con tratamientos térmicos inferiores a 673 K. De acuerdo a esta argumentación y teniendo en cuenta que la temperatura de calcinación de los catalizadores fue de 773 K, la presencia de las fases metálicas de platino detectada en las muestras calcinadas PtTi y PtCeTi mediante los ensayos de FTIR de CO quimisorbido (Figura 7) y XPS (Tabla 11) estaría justificada. En la misma línea argumental, la ausencia de Pt metálico tras la calcinación en la muestra soportada en  $CeO_2$  es indicativa del efecto estabilizador de este soporte sobre las especies oxidadas de Pt tras la calcinación. Los espectros de absorción de rayos X realizados durante la reducción de los catalizadores (Figura 17) corroboran las diferencias de observadas en la reducibilidad de las especies de Pt, mostrando el catalizador PtTi partículas metálicas de platino tras el tratamiento de reducción a 523 K mientras que las partículas de platino soportadas en  $CeO_2$  y  $CeO_2$ - $TiO_2$  conservan cierto carácter electrodeficiente tras este tratamiento de reducción.

La diferente reducibilidad de las especies de Pt encontrada para los catalizadores es consecuencia de las diferencias en las interacciones metal-soporte

establecidas en ellos. Estas diferencias en la reducibilidad de los catalizadores pueden ejercer una importante influencia en la actividad catalítica de las muestras. Si se tiene en cuenta el mecanismo redox, la reducibilidad del catalizador participa activamente en la reacción ya que la superficie del catalizador se reduce y reoxida de forma cíclica por acción del CO y el H<sub>2</sub>O. Por lo tanto, un aumento en la reducibilidad de los catalizadores en las temperaturas a las que se lleva a cabo la reacción se puede traducir en un aumento de actividad. Si tenemos en cuenta el mecanismo asociativo, los centros –OH activos en este mecanismo se forman por la disociación del H<sub>2</sub>O sobre la superficie del soporte en un proceso mediado por las fases metálicas de Pt. Por lo tanto, de acuerdo a este mecanismo, la actividad del catalizador será proporcional a la concentración de centros –OH superficiales, los cuales a su vez dependerán de la facilidad para la reducción de las partículas metálicas y del soporte. En ambos mecanismos, la dispersión de las fases metálicas de Pt es de vital importancia ya que la presencia en las proximidades del metal de centros reducidos/oxidados en el soporte es necesaria para la creación de centros activos para la reacción.

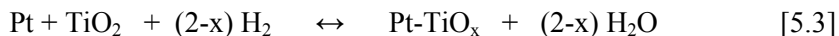
## 4.2 Relación estructura y actividad de los catalizadores

En los ensayos en la reacción de desplazamiento de gas de agua, el catalizador soportado en CeO<sub>2</sub> presenta el menor grado de actividad entre los soportes estudiados. La causa de esta baja actividad puede estar relacionada con la fuerte interacción desarrollada entre las especies oxidadas de Pt superficial y el soporte de CeO<sub>2</sub> que dificultan la reducción de ambos. Los espectros XANES recogidos durante reacción indican (Figura 21) una interacción fuerte Pt-Ce que provoca que la intensidad de absorción quede por debajo del Pt metálico usado como patrón. Esta dificultad para la reducción de las especies de Pt hace que el protocolo de reducción utilizado antes de reacción no sea suficiente para conseguir la reducción completa de las especies de platino, como indican los datos de quimisorción de hidrógeno (Tabla 9) y TPR-MS (Figura 6). Adicionalmente a la dificultad para la reducción de las especies de Pt y Ce inducidas por su fuerte interacción, el tipo de precursor de Pt utilizado en la preparación puede también estar implicado en la baja actividad del catalizador PtCe ya que se ha reportado que

con la utilización de precursores clorurados de Pt, parte del Cl queda anclado en el soporte  $\text{CeO}_2$  inhibiendo la capacidad de reducción del mismo [37].

El comportamiento del catalizador PtTi en reacción también puede ser analizado de acuerdo a sus características de reducibilidad. Sobre esta muestra, los ensayos de quimisorción de hidrógeno (Tabla 9) indicaron la dependencia del grado de dispersión metálica con la temperatura de reducción. Se observó que a 373 K se consigue la máxima dispersión de Pt sobre este catalizador con inhibición en la quimisorción de hidrógeno a temperaturas de reducción superiores a 523 K. Los ensayos de FTIR de CO quimisorbido sobre el catalizador PtTi corroboraron los datos de quimisorción de  $\text{H}_2$ . Los espectros FTIR de CO quimisorbido mostraron un descenso en la capacidad de quimisorción de CO de las fases de Pt en el catalizador PtTi con el aumento de la temperatura de reducción (Figura 7). La disminución de la dispersión de Pt sobre el  $\text{TiO}_2$  con el aumento de la temperatura de reducción puede estar relacionada con un proceso de recubrimiento de especies de  $\text{TiO}_2$  sobre la fase metálica, a una modificación electrónica de la fase metálica inducida por modificaciones en el soporte o a procesos de sinterización. Un posible recubrimiento de la fase metálica por especies reducidas de  $\text{TiO}_2$  de acuerdo a un mecanismo SMSI (Strong Metal Support Interaction) puede ser descartado ya que este efecto se ha reportado para temperaturas de reducción (773 K) superiores a las empleadas en nuestro estudio [35,38]. Los ensayos de reducción a temperatura programada sobre el catalizador PtTi (Figura 6b) mostraron la reducción superficial del soporte  $\text{TiO}_2$  a una temperatura de 633 K. Esta reducción superficial del soporte  $\text{TiO}_2$  a baja temperatura puede ser el origen de una posible modificación en las interacciones Pt- $\text{TiO}_2$  y tener como consecuencia una modificación de las fases de Pt que sea origen de la pérdida de capacidad de quimisorción de hidrógeno observada. En la línea de esta argumentación, las energías de enlace del nivel Pt  $4f_{7/2}$  en la muestra reducida soportada en  $\text{TiO}_2$  (Tabla 15) es indicativa de la existencia de especies de platino metálico interaccionando con el soporte (Pt- $\text{TiO}_x$ ), pero en ningún caso indicativo de fenómenos SMSI. A pesar de la pérdida de capacidad de quimisorción de  $\text{H}_2$  tras la reducción a temperaturas superiores a 373 K, el catalizador PtTi presentó actividad catalítica después de haber sido reducido a 523 K. Este hecho es indicativo de una cierta reversibilidad bajo condiciones de reacción de las características de las fases metálicas de platino presentes antes de la

reducción. El grado de modificación de la fase metálica de Pt depende del grado de reducción superficial del TiO<sub>2</sub> de acuerdo al equilibrio de la reacción 5.3:



De tal forma que la modificación de las condiciones del equilibrio de la reacción 4.4 por modificación de la temperatura o la presión parcial de agua, puede traducirse en una modificación de las interacciones Pt-TiO<sub>x</sub> [39]. En este sentido el carácter oxidante del agua que contiene la alimentación (en torno a un 30%) podría ser la responsable de la recuperación parcial a baja temperatura del Pt metálico y por lo tanto de la actividad del catalizador. Sin embargo, el aumento de temperatura de reacción por encima de 573 K (Figura 20) produce una disminución de la actividad indicativa de la posible recuperación de los efectos electrónicos que afectan a las fases metálicas de Pt por la reducción del soporte TiO<sub>2</sub> bajo condiciones de reacción a estas temperaturas. La aglomeración de las partículas de platino como causa alternativa de la disminución de actividad observada a elevada temperatura sobre la muestra PtTi puede descartarse ya que el análisis mediante microscopía electrónica del catalizador tras el uso en reacción muestra partículas metálicas de igual tamaño que las detectadas en el catalizador reducido fresco.

Comparativamente, el catalizador PtCeTi es más activo y estable que el correspondiente catalizador soportado sobre TiO<sub>2</sub>. Teniendo en cuenta el papel que juegan la fase metálica y el soporte, la mayor actividad encontrada para la muestra PtCeTi puede ser consecuencia de las modificaciones en la dispersión de las fases de platino y/o en la reducibilidad de las especies de Pt y el soporte respecto a las alcanzadas sobre el soporte puro de TiO<sub>2</sub>. La presencia de las pequeñas partículas de ceria en el soporte mixto CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> pueden estar implicadas en la mejora de la dispersión de platino observada en el catalizador PtCeTi (Tabla 10). Esta mejora en la dispersión puede tener su origen en las diferencias en los puntos isoeléctricos del CeO<sub>2</sub> y el TiO<sub>2</sub> (el punto isoeléctrico del CeO<sub>2</sub> (ZPC = 6,75) es ligeramente mayor que el de la titania (ZPC = 6,0)) que provoquen diferencias en el depósito del precursor aniónico de Pt usado en la impregnación, ya que éste tiene mayor tendencia a depositarse sobre el CeO<sub>2</sub> ya disperso sobre la superficie del TiO<sub>2</sub>. Sin embargo, el incremento observado en la dispersión del Pt alcanzado en el catalizador PtCeTi con respecto al soportado en TiO<sub>2</sub> no justifica por sí solo la mejora en la actividad observada. Esto indica que existen factores adicionales a la

cantidad de Pt expuesto para explicar la mejora en la actividad del catalizador PtCeTi. Por lo tanto, adicionalmente a la mejora en la dispersión, el factor determinante de la actividad catalítica puede estar relacionado con modificaciones en las características del Pt y/o en la reducibilidad del soporte del catalizador PtCeTi. Los espectros XANES bajo condiciones de reacción del catalizador soportado sobre CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (PtCeTi Figura 21) indican que este catalizador presenta partículas metálicas de platino con cierto enriquecimiento en la densidad de carga. Esta variación en la carga de las partículas de platino cuando el cerio está presente en la formulación del soporte puede estar asociada a una transferencia electrónica desde las partículas metálicas hacia especies del soporte o bien a diferencias en el mecanismo de reacción sobre estos catalizadores que tengan como consecuencia la polarización de las partículas metálicas. La mejora en la estabilidad observada en la muestra soportada en CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> respecto a la soportada en TiO<sub>2</sub> puede estar también relacionada con la interacción preferencial del Pt con las partículas de CeO<sub>2</sub> anteriormente señalada y que se deriva de los datos de las espectroscopias XPS (Tabla 11 y Tabla 15) y EXAFS (Figura 9). Este tipo de interacción inhibiría la interacción de las partículas de Pt con la superficie parcialmente reducida del TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>x</sub>) responsables, como indicamos anteriormente, de la pérdida de actividad a elevada temperatura de reacción de la muestra soportada en TiO<sub>2</sub>. También las especies superficiales Ce-O-Ti, detectadas por XPS (Tabla 5), podrían reducir la interacción de las partículas de Pt con la superficie parcialmente reducida del soporte, ya que este tipo de especies hacen que la reducción del soporte a elevada temperatura tenga lugar a temperaturas superiores a las observadas para el soporte de TiO<sub>2</sub> (Figura 6).

## 5. Conclusiones

A partir de los resultados del estudio del efecto de la naturaleza del soporte (CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> y CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>) en las características estructurales, morfológicas y de actividad de catalizadores de Pt aplicados a la reacción de desplazamiento de gas de agua obtenidos en el presente Capítulo y de la discusión de los mismos se han extraído las siguientes conclusiones:



1. El tipo de soporte influye notablemente en la actividad de los catalizadores de platino aplicados a la reacción de gas de agua, encontrándose un orden de actividad creciente según la secuencia:  $\text{CeO}_2 < \text{TiO}_2 < \text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ .

2. La actividad de los catalizadores estudiados no depende de la dispersión de Pt, sino fundamentalmente de las características del soporte en el que está depositado. La actividad catalítica depende fuertemente del grado de reducibilidad superficial de los soportes que depende a su vez, de la naturaleza de las interacciones Pt-soporte desarrolladas.

3. En el catalizador soportado en  $\text{CeO}_2$  se observó una fuerte interacción de las especies de platino con el soporte  $\text{CeO}_2$  que dificulta la reducibilidad de la fase metálica lo que influye negativamente en su actividad.

4. El catalizador soportado en  $\text{TiO}_2$  presenta mejoras en actividad comparando con la muestra soportada en  $\text{CeO}_2$  como consecuencia de su mejor reducibilidad superficial de la fase metálica y el soporte. Sin embargo este catalizador presenta baja estabilidad a elevada temperatura de reacción debido la interacción de las partículas de Pt con la superficie parcialmente reducida del  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_x$ ).

5. El catalizador soportado en  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  presenta especies superficiales Ce-O-Ti y una interacción preferencial del Pt con las especies de Ce dispersas sobre la superficie de titania que mejoran la dispersión del Pt y reducen la reducción del soporte a elevada temperatura. Ambos efectos contribuyen a la mejora de actividad y estabilidad encontrada para este catalizador en la reacción de desplazamiento de gas de agua.

## 6. Bibliografía

1. Kundakovic, Lj and Flytzani-Stephanopoulos, M. Cu- and Ag-modified cerium oxide catalysts for methane oxidation. *Journal of Catalysis* **179**[1] (1998) 203-221.
2. Perego, C. and Villa, P. Catalyst preparation methods. *Catalysis Today* **34**[3-4] (1997) 281-305.
3. Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., and Venturelli, B. Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today* **41**[1-3] (1998) 207-219.
4. Bernal, S., Calvino, J. J., Cifredo, G. A., Gatica, J. M., Omil, J. A. P., and Pintado, J. M. Hydrogen chemisorption on ceria - influence of the oxide surface-area and degree of reduction. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* **89**[18] (1993) 3499-3505.
5. Jacobs, G., Graham, U. M., Chenu, E., Patterson, P. M., Dozier, A., and Davis, B. H. Low-temperature water-gas shift: impact of Pt promoter loading on the partial reduction of ceria and consequences for catalyst design. *Journal of Catalysis* **229**[2] (2005) 499-512.
6. Huizinga, T., vangrondelle, J., and Prins, R. A Temperature programmed reduction study of pt on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis* **10**[2] (1984) 199-213.
7. Zhu, H. Q., Qin, Z. F., Shan, W. J., Shen, W. J., and Wang, J. G. Pd/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalyst for CO oxidation at low temperature: a TPR study with H<sub>2</sub> and CO as reducing agents. *Journal of Catalysis* **225**[2] (2004) 267-277.
8. Iwaki, Toru, Komuro, Masayoshi, Hirose, Kazuo, and Miura, Masaji. Studies of the surface of titanium dioxide : II. The effect of reduction by hydrogen on the weight and the magnetic susceptibility. *Journal of Catalysis* **39**[3] (1975) 324-333.
9. Kanta, A., Sedev, R., and Ralston, J. Thermally- and photoinduced changes in the water wettability of low-surface-area silica and titania. *Langmuir* **21**[6] (2005) 2400-2407.

10. Cordatos, H., Ford, D., and Gorte, R. J. Simulated annealing study of the structure and reducibility in ceria clusters. *Journal of Physical Chemistry* **100**[46] (1996) 18128-18132.
11. Shyu, J. Z., Otto, K., Watkins, W. L. H., Graham, G. W., Belitz, R. K., and Gandhi, H. S. Characterization of Pd/Gamma-Alumina Catalysts Containing Ceria. *Journal of Catalysis* **114**[1] (1988) 23-33.
12. Lu, G., Bernasek, S. L., and Schwartz, J. Oxidation of a polycrystalline titanium surface by oxygen and water. *Surface Science* **458**[1-3] (2000) 80-90.
13. Biener, J., Baumer, M., Wang, J., and Madix, R. J. Electronic structure and growth of vanadium on TiO<sub>2</sub>(110). *Surface Science* **450** (2000) 12-26.
14. Dauscher, A., Wehrer, P., and Hilaire, L. Influence of the Preparation Method on the Characteristics of TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> Supports. *Catalysis Letters* **14**[2] (1992) 171-183.
15. Rynkowski, J., Farbotko, J., Touroude, R., and Hilaire, L. Redox behaviour of ceria-titania mixed oxides. *Applied Catalysis A-General* **203**[2] (2000) 335-348.
16. Jacobs, G., Chenu, E., Patterson, P. M., Williams, L., Sparks, D., Thomas, G., and Davis, B. H. Water-gas shift: comparative screening of metal promoters for metal/ceria systems and role of the metal. *Applied Catalysis A-General* **258**[2] (2004) 203-214.
17. Yao, H. C. and Yao, Y. F. Y. Ceria in Automotive Exhaust Catalysts .1. Oxygen Storage. *Journal of Catalysis* **86**[2] (1984) 254-265.
18. Larese, C., Galisteo, F. C., Granados, M. L., Mariscal, R., Fierro, J. L. G., Lambrou, P. S., and Efstathiou, A. M. Effects of the CePO<sub>4</sub> on the oxygen storage and release properties of CeO<sub>2</sub> and Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> solid solution. *Journal of Catalysis* **226**[2] (2004) 443-456.
19. Jacobs, G., Ricote, S., and Davis, B. H. Low temperature water-gas shift: Type and loading of metal impacts decomposition and hydrogen exchange rates of pseudo-stabilized formate over metal/ceria catalysts. *Applied Catalysis A-General* **302**[1] (2006) 14-21.
20. Li, K., Fu, Q., and Flytzani-Slephanopoulos, M. Low-temperature water-gas shift reaction over Cu- and Ni-loaded cerium oxide catalysts. *Applied Catalysis B-Environmental* **27**[3] (2000) 179-191.

21. Hadjiivanov, K., Saur, O., Lamotte, J., and Lavalley, J. C. FTIR Spectroscopic Study of  $\text{NH}_3$  and CO Adsorption and Coadsorption on  $\text{TiO}_2$  (Anatase). *Zeitschrift für Physikalische Chemie-International Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics* **187** (1994) 281-300.
22. de Resende, N. S., Eon, J. G., and Schmal, M. Pt- $\text{TiO}_2$ -gamma  $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst - I. Dispersion of platinum on alumina-grafted titanium oxide. *Journal of Catalysis* **183**[1] (1999) 6-13.
23. Epling, W. S., Cheekatamarla, P. K., and Lane, A. M. Reaction and surface characterization studies of titania-supported Co, Pt and Co/Pt catalysts for the selective oxidation of CO in  $\text{H}_2$  containing streams. *Chemical Engineering Journal* **93**[1] (2003) II.
24. Huizinga, T. and Prins, R. Behavior of  $\text{Ti}^{3+}$  Centers in the Low-Temperature and High-Temperature Reduction of Pt- $\text{TiO}_2$ , Studied by Electron-Spin-Resonance. *Journal of Physical Chemistry* **85**[15] (1981) 2156-2158.
25. Force, C., Paniego, A. R., Guil, J. M., Gatica, J. M., Lopez-Cartes, C., Bernal, S., and Sanz, J. Metal sintering in Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts followed by HREM,  $^1\text{H}$  NMR, and  $^2\text{H}$  chemisorption. *Langmuir* **17**[9] (2001) 2720-2726.
26. Alexeev, O. S., Chin, S. Y., Engelhard, M. H., Ortiz-Soto, L., and Amiridis, M. D. Effects of reduction temperature and metal-support interactions on the catalytic activity Pt/gamma- $\text{Al}_2\text{O}_3$  and Pt/ $\text{TiO}_2$  for the oxidation of CO in the presence and absence of  $\text{H}_2$ . *Journal of Physical Chemistry B* **109**[49] (2005) 23430-23443.
27. Iida, H. and Igarashi, A. Characterization of a Pt/ $\text{TiO}_2$  (rutile) catalyst for water gas shift reaction at low-temperature. *Applied Catalysis A-General* **298** (2006) 152-160.
28. Cordatos, H., Bunluesin, T., Stubenrauch, J., Vohs, J. M., and Gorte, R. J. Effect of ceria structure on oxygen migration for Rh/ceria catalysts. *Journal of Physical Chemistry* **100**[2] (1996) 785-789.
29. Hosokawa, S., Taniguchi, M., Utani, K., Kanai, H., and Imamura, S. Affinity order among noble metals and  $\text{CeO}_2$ . *Applied Catalysis A-General* **289**[2] (2005) 115-120.
30. Mullins, D. R. and Zhang, K. Z. Metal-support interactions between Pt and thin film cerium oxide. *Surface Science* **513**[1] (2002) 163-173.

31. Serre, C., Garin, F., Belot, G., and Maire, G. Reactivity of  $\text{PtAl}_2\text{O}_3$  and  $\text{Pt-CeO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$  Catalysts for the Oxidation of Carbon-Monoxide by Oxygen .1. Catalyst Characterization by Tpr Using Co As Reducing Agent. *Journal of Catalysis* **141**[1] (1993) 1-8.
32. Grenoble, D. C., Estadt, M. M., and Ollis, D. F. The chemistry and catalysis of the water gas shift reaction .1. The kinetics over supported metal-catalysts. *Journal of Catalysis* **67**[1] (1981) 90-102.
33. Bunluesin, T., Gorte, R. J., and Graham, G. W. Studies of the water-gas-shift reaction on ceria-supported Pt, Pd, and Rh: implications for oxygen-storage properties. *Applied Catalysis B-Environmental* **15**[1-2] (1998) 107-114.
34. Panagiotopoulou, P. and Kondarides, D. I. Effect of morphological characteristics of  $\text{TiO}_2$  supported noble metal catalysts on their activity for the water-gas shift reaction. *Journal of Catalysis* **225**[2] (2004) 327-336.
35. Panagiotopoulou, P., Christodoulakis, A., Kondarides, D. I., and Boghosian, S. Particle size effects n the reducibility of titanium dioxide and its relation to the water-gas shift activity of  $\text{Pt/TiO}_2$  catalysts. *Journal of Catalysis* **240**[2] (2006) 114-125.
36. Idakiev, V., Tabakova, T., Yuan, Z. Y., and Su, B. L. Gold catalysts supported on mesoporous titania for low-temperature water-gas shift reaction. *Applied Catalysis A-General* **270**[1-2] (2004) 135-141.
37. Jacobs, G., Patterson, P. M., Graham, U. M., Crawford, A. C., Dozier, A., and Davis, B. H. Catalytic links among the water-gas shift, water-assisted formic acid decomposition, and methanol steam reforming reactions over Pt-promoted thoria. *Journal of Catalysis* **235**[1] (2005) 79-91.
38. Demmin, R. A., Ko, C. S., and Gorte, R. J. Effect of titania on the chemisorption and reaction properties of Pt. *Journal of Physical Chemistry* **89**[7] (1985) 1151-1154.
39. Tauster, S. J., Fung, S. C., and Garten, R. L. Strong Metal-Support Interactions - Group-8 Noble-Metals Supported on  $\text{TiO}_2$ . *Journal of the American Chemical Society* **100**[1] (1978) 170-175.

# **Influencia del soporte sobre las vías de reacción por las que transcurre la reacción de desplazamiento de gas de agua sobre catalizadores de Pt**

<b>1. Introducción.....</b>	<b>176</b>
<b>2. Resultados experimentales .....</b>	<b>179</b>
2.1. Estudio de las especies superficiales adsorbidas mediante DRIFTS durante el cambio isotópico $^{12}\text{CO} \rightarrow ^{13}\text{CO}$ en la alimentación.....	180
2.2. Estudio mediante espectrometría de masas de la evolución de productos de reacción durante los cambios isotópicos $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O}$ y $^{12}\text{CO} \rightarrow ^{13}\text{CO}$ en la alimentación.....	192
<b>3. Discusión.....</b>	<b>211</b>
<b>4. Conclusiones.....</b>	<b>218</b>
<b>5. Bibliografía .....</b>	<b>221</b>

## 1. Introducción

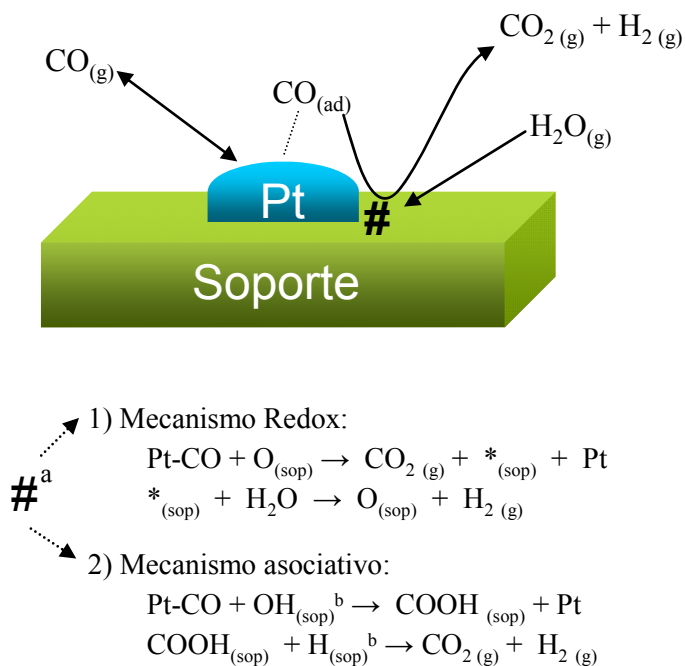
A lo largo del capítulo anterior se analizó la influencia que las propiedades fisicoquímicas de la fase metálica y la naturaleza del soporte ejercen sobre las interacciones metal-soporte desarrolladas y su efecto en la actividad catalítica. De este estudio se concluyó que el comportamiento catalítico de las muestras se encuentra fundamentalmente afectado por la reducibilidad del soporte bajo las condiciones de reacción, la cual a su vez depende del tipo de interacciones establecidas entre la fase metálica y dicho soporte.

A partir de estos resultados, en este capítulo se aborda un estudio mecanístico en profundidad que tiene por objetivo principal la determinación de: (i) las vías por las que discurre la reacción, (ii) la naturaleza de los intermedios de reacción y, (iii) el tipo de centros activos presentes en el sistema catalítico en función de la naturaleza del soporte utilizado. Como se indicó en el capítulo de introducción, la reacción de desplazamiento de gas de agua transcurre sobre los catalizadores, independientemente del tipo de mecanismo, de una manera bifuncional con participación tanto del soporte como de la fase metálica. Por este motivo, a la hora de formular nuevos catalizadores más activos y estables para la reacción, es importante conocer el papel del soporte en la estructura y naturaleza de los centros activos y cómo estos determinan las vías de reacción por las que transcurre el mecanismo de la reacción de desplazamiento del gas de agua.

Como se indicó en el capítulo de introducción, los dos principales mecanismos propuestos en bibliografía para explicar la actividad de los catalizadores en la reacción de desplazamiento del gas de agua son el mecanismo redox y el mecanismo asociativo, que se muestran esquemáticamente en la Figura 1.

En el caso del mecanismo redox, la reacción transcurre en dos etapas consecutivas. En una primera etapa, el CO se adsorbe sobre la partícula metálica y reacciona en la interfase metal-soporte con el oxígeno superficial del soporte, reduciéndolo, para formar CO<sub>2</sub>. En una segunda etapa, el soporte reducido es reoxidado por el agua regenerando el oxígeno superficial del soporte y formando simultáneamente hidrógeno. Este mecanismo ha sido probado mediante estudios

cinéticos [1], estudios de TPD-TPR [2,3] y mediante medidas de capacidad de almacenamiento de oxígeno del soporte [4,5].



<sup>a</sup>Interfase metal-soporte

<sup>b</sup>Procedentes de la adsorción disociativa del agua en el soporte

**Figura 1.** Esquema de los mecanismos de reacción redox (1) y asociativo (2) propuestos en bibliografía para la reacción de desplazamiento de gas de agua.

Por su parte en el mecanismo asociativo, el CO se adsorbe en la fase metálica y difunde sobre el soporte reaccionando con los grupos –OH presentes en su superficie con formación de especies formiato. Estas especies formiato superficiales se descomponen en presencia de agua a través de un carbonato produciendo CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> y regenerando los grupos hidroxilo de la superficie. Este mecanismo de reacción ha sido probado mediante análisis de marcaje isotópico (SSITKA) [6], mediante ensayos DRIFTS “in-situ” [7,8], en experimentos de



pulsos (TAP) [9] y mediante estudios cinéticos de hidrogenación de CO<sub>2</sub> (reverse-WGS).

A pesar del número de estudios realizados, el papel del metal en el mecanismo asociativo no queda claro. Se sugiere en bibliografía, sin evidencia experimental clara, que el platino participa, además de en la adsorción de CO, en la formación de los grupos OH necesarios para la generación de las especies formiato, y en la descomposición de éstos en presencia de agua [10]. Otros estudios mecanísticos recientes realizados combinando técnicas DRIFTS y de marcaje isotópico han mostrado, sin embargo, que los intermedios de reacción basados en formiatos no participan de forma significativa en el mecanismo de reacción sobre catalizadores de Pt soportados en ceria, zirconia o CeZrO<sub>4</sub> [11-13]. En este caso, se propone otro tipo de especies, del tipo aductos superficiales CO-OH, como potenciales intermedios de reacción en este tipo de mecanismo asociativo [14].

Por otro lado, a partir de los últimos trabajos publicados en bibliografía se proponen otras dos posibles rutas mecanísticas. Una de ellas es el mecanismo vía carbonatos [1,11,15], consistente en la formación de un carbonato a través de la reacción entre el CO, adsorbido a través del metal, y el soporte. El carbonato en presencia de agua descompone fácilmente y se desorbe en forma de CO<sub>2</sub> cerrando así el ciclo catalítico. La última ruta propuesta es una vía de reacción que combina aspectos de los mecanismos redox y asociativo anteriores, consistente en un mecanismo a través de formiato pero con cambio en el estado de oxidación del soporte. En este sentido, Lefferts y colaboradores [1,15] proponen un mecanismo que combina la formación de intermedios formiato a partir de la reacción del CO con los grupos OH del soporte con una etapa posterior de regeneración redox de los grupos OH del soporte con el agua de la reacción. Este mecanismo, al igual que en los casos de los mecanismos redox y asociativo, transcurre también sobre los catalizadores de una manera bifuncional, es decir, con participación del soporte en la activación del agua y de la fase activa en la adsorción del CO y posterior reacción en la periferia de la partícula metálica. Al igual que en los anteriores casos los nuevos mecanismos propuestos transcurren de una manera bifuncional, es decir, el agua es activada en el soporte y el CO se adsorbe en la fase metálica, reaccionando en la periferia de la partícula metálica.

Teniendo en cuenta el importante papel que juega el soporte en la reactividad de los catalizadores para la reacción de desplazamiento de gas de agua,

este capítulo se plantea con el objetivo de determinar la influencia que ejercen en función de la temperatura los soportes  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Ce-TiO}_2$  en el mecanismo de la reacción de desplazamiento de gas de agua sobre catalizadores basados en Pt. Para cumplir tal fin, se propone por un lado, la cuantificación de la concentración de intermedios adsorbidos en el catalizador mediante la realización de estudios de cinética transitoria durante cambios isotópicos en la alimentación seguidos por espectrometría de masas (Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis-Mass Spectrometry, SSITKA-MS), y por otro, la determinación del tipo de intermedios activos adsorbidos en la superficie de los catalizadores mediante espectroscopía de reflectancia difusa infrarroja por transformada de Fourier durante reacción (*in situ*-DRIFTS). Esta información nos permitirá conocer con elevado grado de detalle las diferentes reacciones que intervienen en el mecanismo de la reacción de desplazamiento del gas de agua y su implicación en la actividad y selectividad sobre los catalizadores desarrollados.

## 2. Resultados experimentales

Los catalizadores utilizados en este capítulo se corresponden con las muestras PtCe, PtTi y PtCeTi (Tabla 1) cuya preparación y caracterización fueron ya descritas en Capítulo 5 de la Memoria.

**Tabla 1.** Catalizadores utilizados en el estudio de la influencia del soporte en las vías de la reacción de desplazamiento de gas de agua

Catalizador	Composición nominal
PtTi	0.5%Pt/TiO <sub>2</sub>
PtCe	0.5%Pt/CeO <sub>2</sub>
PtCeTi	0.5%Pt/6%CeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>

## 2.1. Estudio de las especies superficiales adsorbidas mediante DRIFTS durante el cambio isotópico $^{12}\text{CO} \rightarrow ^{13}\text{CO}$ en la alimentación.

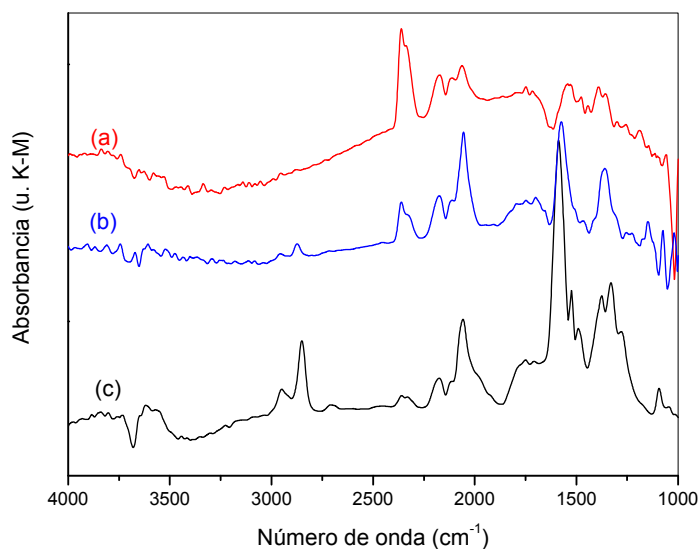
Los experimentos de reflectancia difusa bajo condiciones de reacción se llevaron a cabo para identificar las especies intermedias activas con carbono adsorbidas en la superficie del catalizador, utilizando para ello el cambio isotópico en la alimentación de una mezcla de  $\text{H}_2\text{O}/^{12}\text{CO}/\text{Ar}$  a una mezcla  $\text{H}_2\text{O}/^{13}\text{CO}/\text{Ar}$  a las temperaturas de reacción de 473 K y 573 K. La identificación de especies activas es posible ya que cuando la alimentación es sustituida por la marcada isotópicamente, aquellas especies activas con  $^{12}\text{C}$  son consumidas y, por lo tanto, el espectro registrado mostrará un desplazamiento a menores longitudes de onda en las bandas de adsorción de dichas especies, consecuencia de su intercambio con especies con  $^{13}\text{C}$  en su formulación.

### 2.1.1. Estudio de especies superficiales adsorbidas a 473 K

La Figura 2 presenta los espectros DRIFTS registrados durante la reacción de desplazamiento de gas de agua bajo la mezcla  $\text{H}_2\text{O}/^{12}\text{CO}/\text{Ar}$  a 473 K sobre los catalizadores PtCe, PtTi y PtCeTi.

En los espectros presentados en la Figura 2 se pueden diferenciar tres regiones de absorción relacionadas con especies superficiales conteniendo carbono: una primera comprendida entre 3000 y 2700  $\text{cm}^{-1}$ , una segunda alrededor de 2100  $\text{cm}^{-1}$  y por último una tercera comprendida entre 1600 y 1200  $\text{cm}^{-1}$ . La región comprendida ente 3800 y 3500  $\text{cm}^{-1}$ , relacionada con la vibración de los grupos –OH germinales del soporte [8,16,17] no será objeto de estudio ya que la sustitución isotópica realizada en el átomo de carbono no tiene influencia sobre este tipo de especies. En la región comprendida entre 3000 y 2700  $\text{cm}^{-1}$  aparecen dos bandas principales de absorción: una localizada alrededor de 2950  $\text{cm}^{-1}$ , asociada a la combinación de las vibraciones C-H ( $\delta$ ) y OCO (vs) y otra a 2845  $\text{cm}^{-1}$  relacionada con la tensión C-H ( $\nu$ ), ambas correspondientes a la especie formiato ( $-\text{COOH}$ ) [18,19]. En la región de 2100  $\text{cm}^{-1}$  aparece la banda de absorción asociada a la vibración de tensión de moléculas de CO adsorbidas sobre la fase metálica y/o el soporte. La modificación de la frecuencia de vibración de esta molécula permite

conocer la morfología y estado de oxidación de la fase metálica o del soporte [20,21].



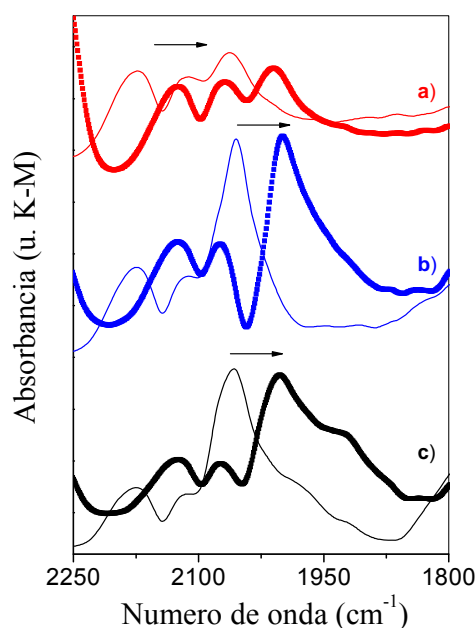
**Figura 2.** Espectros DRIFT de las especies adsorbidas en la superficie de los catalizadores PtTi (a), PtCeTi (b) PtCe (c) en estado estacionario durante la reacción a 473 K con alimentación  $H_2O/^{12}CO$

Las bandas de absorción observadas en la región comprendida entre 1600 y 1200  $cm^{-1}$  se asocian a los modos de vibración de las tensiones, simétrica y antisimétrica de los grupos OCO de especies superficiales carbonato o formiato [22-25]. El estudio de los espectros DRIFTS correspondientes al ensayo del cambio isotópico en la alimentación  $^{12}CO \rightarrow ^{13}CO$  se va a dividir de acuerdo a estas regiones de adsorción, es decir, se estudiarán de forma independiente las regiones correspondientes a las especies superficiales de carbonilos (2100  $cm^{-1}$ ), formiatos (3000-2700  $cm^{-1}$ ) y carbonatos/formiatos (1600-1200  $cm^{-1}$ ).

La Figura 3 muestra los espectros DRIFT correspondientes a la región de especies carbonilo adsorbidos en la superficie de los catalizadores durante la reacción a 473 K con alimentación  $H_2O/^{12}CO$  y tras el cambio a  $H_2O/^{13}CO$ .

En todos los espectros de la Figura 3 se observan dos bandas localizadas a 2173 y 2120  $cm^{-1}$  correspondientes a la absorción de la especie CO en fase gas

[26]. La muestra PtTi bajo la alimentación  $\text{H}_2\text{O}/^{12}\text{CO}$  a 473 K presenta (Figura 3a) una banda de absorción a  $2062\text{ cm}^{-1}$ , característica de CO linealmente adsorbido sobre Pt metálico [26,27].



**Figura 3.** Espectros DRIFT de la región correspondiente a especies carbonilo formadas sobre los catalizadores PtTi (a), PtCeTi (b) y PtCe(c) durante la reacción a 473 K con alimentación  $\text{H}_2\text{O}/^{12}\text{CO}$  (—) y tras el cambio a  $\text{H}_2\text{O}/^{13}\text{CO}$  (---).

El espectro de la zona de carbonilos correspondiente al catalizador PtCe bajo la alimentación  $\text{H}_2\text{O}/^{12}\text{CO}$  (Figura 3c) muestra una banda ancha entre  $2099$  y  $1950\text{ cm}^{-1}$  en la que se distinguen tres contribuciones: (i) un pico principal a  $2058\text{ cm}^{-1}$ , característico de CO linealmente adsorbido sobre Pt, (ii) un hombro a  $2007\text{ cm}^{-1}$  relacionado con especies de CO adsorbidas sobre partículas de Pt de muy pequeño tamaño ( $\leq 1.5\text{ nm}$ ) y, (iii) una banda a  $1939\text{ cm}^{-1}$  asociada con moléculas de CO adsorbidas sobre átomos de Pt de baja coordinación con una fuerte interacción con el soporte [20].

El espectro de la zona de especies carbonilo correspondiente a la muestra PtCeTi bajo la alimentación  $\text{H}_2\text{O}/^{12}\text{CO}$  (Figura 3b) presenta una intensa banda de absorción a  $2052\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a moléculas de CO linealmente adsorbidas sobre partículas reducidas de Pt. Esta banda presenta además la contribución de un pequeño hombro a  $2007\text{ cm}^{-1}$  relacionado con la adsorción de CO sobre partículas de Pt reducido de muy pequeño tamaño ( $<1.5\text{ nm}$ ) [20].

El cambio isotópico en la alimentación de la mezcla  $\text{H}_2\text{O}/^{12}\text{CO}$  a la mezcla  $\text{H}_2\text{O}/^{13}\text{CO}$  produce un desplazamiento en las bandas de absorción de las especies carbonilo formadas en la superficie de todos los catalizadores hacia menores longitudes de onda (Figura 3), consecuencia de la mayor energía de las vibraciones de los enlaces C-O por el cambio de masa de  $^{12}\text{CO}$  a  $^{13}\text{CO}$ . Tras el cambio isotópico, las bandas de absorción relacionadas con las especies carbonilo adsorbidas sobre la superficie de todos los catalizadores presentan un intercambio de especies  $^{12}\text{C}$  por  $^{13}\text{C}$  como consecuencia de la reactividad de dichas especies como intermedios en la reacción a esta temperatura.

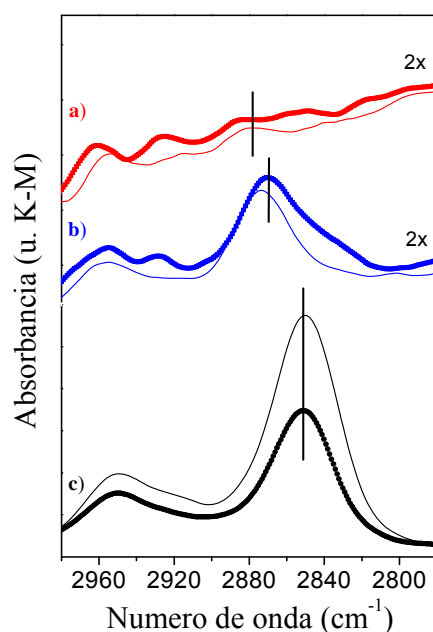
La Figura 4 muestra los espectros DRIFT correspondientes a la región de vibración y tensión de enlaces C-H y OCO de especies formiato adsorbidas en la superficie de los catalizadores durante la reacción a  $473\text{ K}$  con alimentación  $\text{H}_2\text{O}/^{12}\text{CO}$  y tras el cambio a  $\text{H}_2\text{O}/^{13}\text{CO}$ .

El espectro DRIFT de la muestra PtTi en la región correspondiente a las especies formiato formadas bajo la alimentación  $\text{H}_2\text{O}/^{12}\text{CO}$  presenta (Figura 4a) bandas muy atenuadas de absorción a  $2959$  y  $2879\text{ cm}^{-1}$ , características de la combinación de las bandas de tensión simétrica y de flexión de los enlaces C-H y OCO de especies bidentadas de formiato adsorbidas sobre la superficie del soporte.

El catalizador PtCe (Figura 4c) presenta por el contrario dos bandas de absorción muy intensas a  $2852$  y  $2950\text{ cm}^{-1}$  indicativas de una elevada concentración de especies formiato bidentadas adsorbidas sobre la superficie del  $\text{CeO}_2$ . La muestra PtCeTi (Figura 4b) presenta bandas de absorción correspondientes a especies formiato bidentadas ( $2871$  y  $2956\text{ cm}^{-1}$ ) con una intensidad intermedia a la observada en las muestras PtTi y PtCe, lo que indica la mayor capacidad del  $\text{CeO}_2$  para estabilizar las especies superficiales de formiato.

El cambio isotópico en la alimentación de la mezcla  $\text{H}_2\text{O}/^{12}\text{CO}$  a la mezcla  $\text{H}_2\text{O}/^{13}\text{CO}$  no produce un desplazamiento en la frecuencia de absorción de las bandas de vibración C-H y OCO de las especies formiato adsorbidas sobre la

superficie para ninguno de los catalizadores (Figura 4). Este hecho es indicativo de una ausencia de intercambio  $^{12}\text{C} \rightarrow ^{13}\text{C}$  en las moléculas formiato adsorbidas en superficie que denota la baja reactividad de estas especies en el mecanismo de la reacción de gas de agua a esta temperatura.

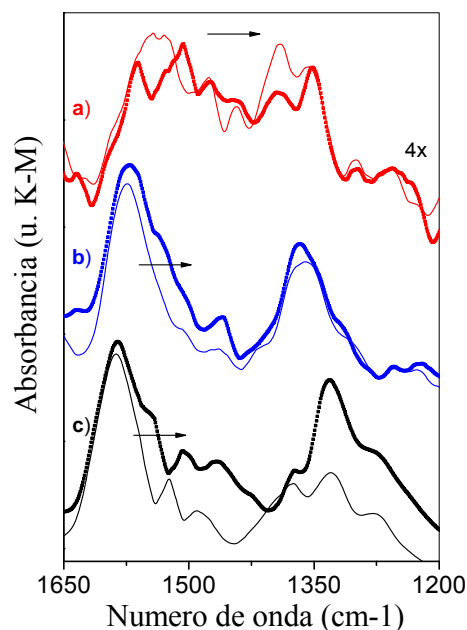


**Figura 4.** Espectros DRIFT de la región correspondiente a especies formiato formadas sobre los catalizadores PtTi (a) PtCeTi (b) y PtCe (c) durante la reacción a 473 K con alimentación  $\text{H}_2\text{O}/^{12}\text{CO}$  (—) y tras el cambio a  $\text{H}_2\text{O}/^{13}\text{CO}$  (---).

La Figura 5 presenta los espectros DRIFT correspondientes a la región de vibración del grupo OCO de especies formiato, carbonato y carboxilato formados en la superficie de los catalizadores durante la reacción a 473 K con alimentación  $\text{H}_2\text{O}/^{12}\text{CO}$  y tras el cambio a  $\text{H}_2\text{O}/^{13}\text{CO}$ .

Las bandas de absorción en esta región son múltiples y se corresponden con las vibraciones de tensión simétricas y antisimétricas del grupo OCO de las especies formiato y carbonato. Para la asignación de bandas a las especies presentes en esta zona de absorción es necesaria una cuidadosa deconvolución de las bandas ya que la vibración del grupo OCO de especies formiato se caracteriza

por las bandas de absorción antisimétrica y simétrica a 1580 y 1330  $\text{cm}^{-1}$  mientras que la correspondiente a especies carbonatos se evidencian por las bandas a 1560 y 1480  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 5.** Espectros DRIFT de la región correspondiente a la zona de vibraciones OCO sobre los catalizadores PtTi (a), PtCeTi (b) y PtCe (c) durante la reacción a 473 K con alimentación  $\text{H}_2\text{O}/^{12}\text{CO}$  (—) y tras el cambio a  $\text{H}_2\text{O}/^{13}\text{CO}$  (---).

El espectro DRIFT del catalizador PtTi presenta en la región de vibración del grupo OCO bajo la alimentación  $^{12}\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$  (Figura 5a) bandas de absorción de poca intensidad a 1541 y 1523  $\text{cm}^{-1}$  asignadas a las vibraciones OCO de especies carbonato bidentado adsorbidas sobre la superficie del soporte [24,25]. Para el catalizador PtCe, su espectro DRIFT en esta zona (Figura 5c) presenta bandas de absorción características de especies carbonato a 1561 1540 y 1487  $\text{cm}^{-1}$  más intensas que en el caso anterior [22,23] e indicativas de una mayor concentración de estas especies superficiales en el soporte de esta muestra. Por su parte, el espectro DRIFTS correspondiente al catalizador PtCeTi (Figura 5b) presenta también bandas de absorción correspondientes a especies carbonato, a 1554 y 1502

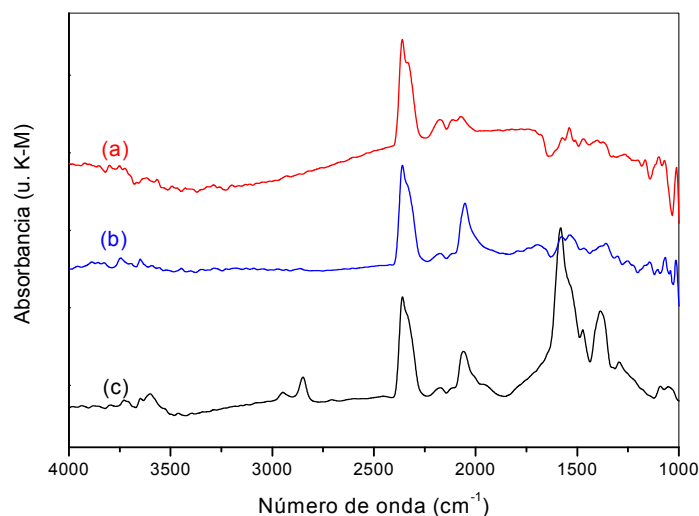


$\text{cm}^{-1}$ , con una intensidad similar a la observada en la muestra PtCe, lo que puede ser indicativo de la adsorción de las especies superficiales carbonato sobre las fases que contienen Ce en el soporte de este catalizador.

El cambio isotópico en la alimentación de la mezcla  $\text{H}_2\text{O}/^{12}\text{CO}$  a la mezcla  $\text{H}_2\text{O}/^{13}\text{CO}$  produce un desplazamiento en la frecuencia de absorción de las bandas de vibración del grupo OCO de las especies carbonato adsorbidas sobre la superficie de los catalizadores, indicativo del cambio isotópico  $^{12}\text{C} \rightarrow ^{13}\text{C}$  en dichas especies. El intercambio isotópico observado en las especies carbonato es indicativo de su participación como intermedios en el mecanismo de la reacción de gas de agua a esta temperatura.

### 2.1.2. Estudio de especies superficiales adsorbidas a 573 K

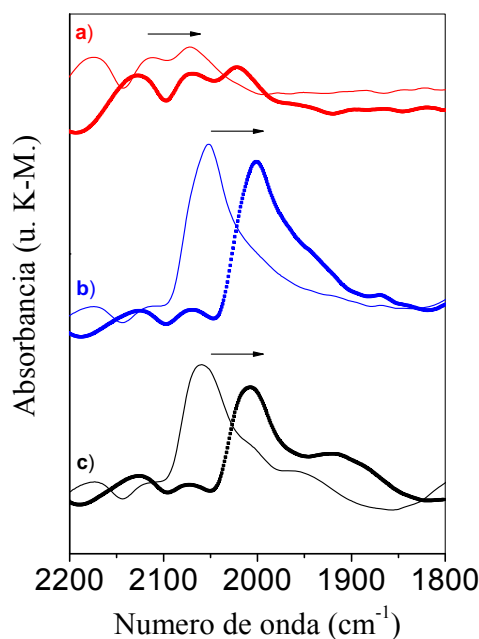
La Figura 6 presenta los espectros DRIFT registrados durante la reacción de desplazamiento de gas de agua bajo la mezcla  $\text{H}_2\text{O}/^{12}\text{CO}/\text{Ar}$  sobre los catalizadores PtTi, PtCeTi y PtCe a la temperatura de 573 K.



**Figura 6.** Espectros DRIFT de las especies adsorbidas en la superficie de los catalizadores PtTi (a), PtCeTi (b) PtCe (c) en estado estacionario durante la reacción a 573 K con alimentación  $\text{H}_2\text{O}/^{12}\text{CO}$

En los espectros correspondientes a este ensayo (Figura 6) se pueden diferenciar, al igual que lo observado en el ensayo a 473 K (Figura 2), tres regiones de absorción relacionadas con especies superficiales conteniendo carbono: la comprendida entre 3000 y 2700  $\text{cm}^{-1}$  asociada a formiatos, la de alrededor de 2100  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a carbonilos y la comprendida entre 1600 y 1200  $\text{cm}^{-1}$  asociada a carbonatos y formiatos. Al igual que el análisis de los espectros realizados anteriormente, los espectros DRIFT obtenidos durante el ensayo de cambio isotópico  $^{12}\text{CO} \rightarrow ^{13}\text{CO}$  se estudiarán de forma independiente en las regiones correspondientes a las especies superficiales de carbonilos (2100  $\text{cm}^{-1}$ ), formiatos (3000-2700  $\text{cm}^{-1}$ ) y carbonatos/formiatos (1600-1200  $\text{cm}^{-1}$ ).

La Figura 7 presenta los espectros DRIFT correspondientes a la zona de absorción de especies carbonilo adsorbidas sobre la superficie de los catalizadores durante la reacción a 573 K con alimentación  $\text{H}_2\text{O}/^{12}\text{CO}$  y tras el cambio isotópico a  $\text{H}_2\text{O}/^{13}\text{CO}$ .



**Figura 7.** Espectros DRIFT correspondientes a la región de especies carbonilo formadas sobre los catalizadores PtTi (a), PtCeTi (b) y PtCe (c) durante la reacción a 573 K con alimentación  $\text{H}_2\text{O}/^{12}\text{CO}$  (—) y tras el cambio a  $\text{H}_2\text{O}/^{13}\text{CO}$  (---)

El espectro correspondiente al catalizador PtTi bajo la alimentación  $\text{H}_2\text{O}/^{12}\text{CO}$  a 573 K (Figura 7a) presenta una intensa banda de absorción centrada en  $2070\text{ cm}^{-1}$ . Comparando la intensidad y posición de esta banda respecto de la equivalente registrada a 473 K (Figura 3a) se observa un descenso en la intensidad y un desplazamiento a un número de onda ligeramente superior en el caso de la reacción llevada a cabo a 573 K. Este ligero desplazamiento puede estar relacionado con un aumento en el tamaño de las partículas de platino ya que la frecuencia de adsorción es sensible al grado de recubrimiento de CO sobre el metal, aumentando cuando aumenta el número de carbonilos adsorbidos [20].

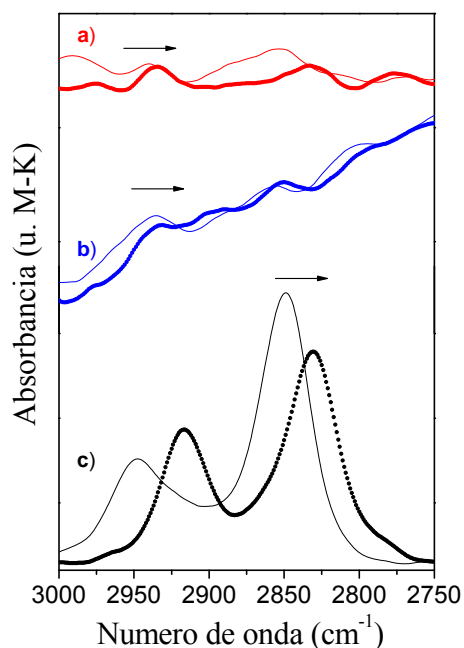
El espectro DRIFT del catalizador PtCe presenta una banda intensa centrada a  $2058\text{ cm}^{-1}$  (Figura 7c) asociada con especies de CO linealmente adsorbidas sobre Pt. Se observa adicionalmente una banda a  $1937\text{ cm}^{-1}$ , de mayor intensidad que la observada en el ensayo a 473 K (Figura 3c), lo que parece indicar que al aumentar la temperatura de reacción aumenta la adsorción de moléculas de CO en átomos de Pt en baja coordinación con fuerte interacción con el soporte.

El espectro correspondiente a la muestra PtCeTi (Figura 7b) presenta en la zona de carbonilos una intensa banda de absorción centrada a  $2052\text{ cm}^{-1}$ , con un hombro a  $2010\text{ cm}^{-1}$ , asociada a moléculas de CO linealmente adsorbidas sobre partículas reducidas de Pt. Esta banda presenta además una pequeña contribución a  $1958\text{ cm}^{-1}$  relacionado con la adsorción de CO sobre partículas de Pt reducido de muy pequeño tamaño con fuerte interacción con el Ce del soporte. El espectro registrado sobre este catalizador a 573 K no presenta diferencias significativas con respecto al ensayo realizado a 473 K (Figura 3b).

El cambio isotópico en la alimentación de la mezcla  $\text{H}_2\text{O}/^{12}\text{CO}$  a la mezcla  $\text{H}_2\text{O}/^{13}\text{CO}$  produce un desplazamiento en las bandas de absorción de las especies carbonilo formadas en la superficie de todos los catalizadores hacia menores longitudes de onda (Figura 7). Tras el cambio isotópico, las bandas de absorción relacionadas con las especies carbonilo adsorbidas sobre la superficie de todos los catalizadores indican un intercambio de especies  $^{12}\text{C}$  por especies  $^{13}\text{C}$  que es consecuencia de la reactividad de dichas especies como intermedios en la reacción a esta temperatura.

La Figura 8 presenta los espectros DRIFT correspondientes a la región de vibración y tensión de enlaces C-H y OCO de especies formiato adsorbidas en la

superficie de los catalizadores durante la reacción a 573 K con la alimentación  $\text{H}_2\text{O}/^{12}\text{CO}$  y tras el cambio a  $\text{H}_2\text{O}/^{13}\text{CO}$ .



**Figura 8.** Espectros DRIFT correspondiente a la zona de especies formiato formadas sobre los catalizadores PtTi (a) PtCeTi (b) y PtCe (c) durante la reacción a 573 K con alimentación  $\text{H}_2\text{O}/^{12}\text{CO}$  (—) y tras el cambio a  $\text{H}_2\text{O}/^{13}\text{CO}$  (⋯)

Al igual que lo observado a la temperatura de reacción de 473 K (Figura 4), el espectro DRIFT de la muestra PtTi en la región correspondiente a especies formiato presenta (Figura 8a) bandas muy atenuadas de absorción a 2928 y 2865  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a la combinación de bandas  $\delta(\text{C-H}) + \nu(\text{OCO})$  y  $\nu(\text{C-H})$  de especies bidentadas de formiato adsorbidas sobre la superficie del soporte.

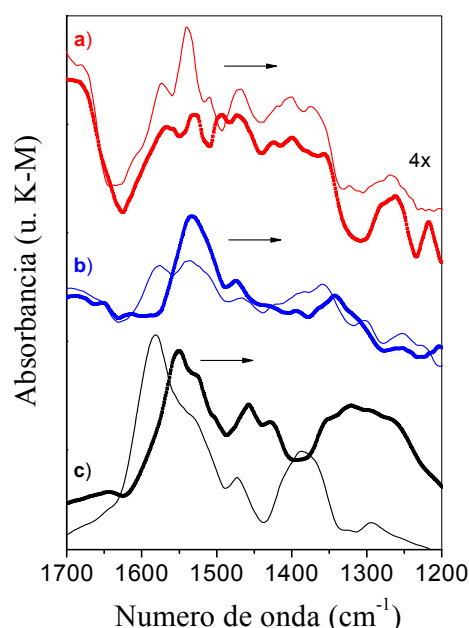
El catalizador PtCe presenta por el contrario dos bandas de absorción muy intensas a 2948 y 2849  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 8c) indicativas de una elevada concentración de especies formiato bidentadas adsorbidas sobre la superficie del  $\text{CeO}_2$ .

La muestra PtCeTi (Figura 8b) presenta bandas de absorción correspondientes a especies formiato bidentadas (2871 y 2956  $\text{cm}^{-1}$ ) con una intensidad mucho menor a la observada en esta muestra a la temperatura de

reacción de 473 K (Figura 4b), lo que puede ser indicativo de una menor capacidad del soporte para estabilizar las especies superficiales de formiato a esta temperatura.

El cambio isotópico en la alimentación de la mezcla  $\text{H}_2\text{O}/^{12}\text{CO}$  a la mezcla  $\text{H}_2\text{O}/^{13}\text{CO}$  produce un desplazamiento en la frecuencia de absorción de las bandas de vibración C-H y OCO de las especies formiato adsorbidas sobre la superficie de los catalizadores soportados en Ce y CeTi (Figura 8). Este hecho es indicativo de la reactividad de estas especies en el mecanismo de la reacción de gas de agua a esta temperatura en los catalizadores PtCe y PtCeTi.

La Figura 9 presenta los espectros DRIFT correspondientes a la región de vibración del grupo OCO de las especies formiato, carbonato y carboxilato registrados durante la reacción a 573 K con alimentación  $\text{H}_2\text{O}/^{12}\text{CO}$  y tras el cambio a  $\text{H}_2\text{O}/^{13}\text{CO}$ .



**Figura 9.** Espectros DRIFT de la región correspondiente a las vibraciones del grupo OCO sobre los catalizadores PtTi (a), PtCeTi (b) y PtCe (c) durante la reacción a 573 K con alimentación  $\text{H}_2\text{O}/^{12}\text{CO}$  (—) y tras el cambio a  $\text{H}_2\text{O}/^{13}\text{CO}$  (—).

El espectro DRIFT del catalizador PtTi presenta en esta región de vibración bajo la alimentación  $^{12}\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$  (Figura 9a) bandas de absorción de poca intensidad a 1539 y 1510  $\text{cm}^{-1}$  asignadas a las vibraciones OCO de especies carbonato bidentado adsorbidas sobre la superficie del soporte.

Para el catalizador PtCe, su espectro DRIFT en la zona de vibración OCO (Figura 9c) presenta bandas de absorción intensas y características de especies carbonato a 1559 y 1517  $\text{cm}^{-1}$  junto con bandas de absorción características de especies formiato a 1581  $\text{cm}^{-1}$ .

Por su parte el catalizador PtCeTi (Figura 9b) presenta bandas de absorción poco intensas a 1574 y 1525  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a especies formiato adsorbidas sobre su superficie.

El cambio isotópico en la alimentación de la mezcla  $\text{H}_2\text{O}/^{12}\text{CO}$  a la mezcla  $\text{H}_2\text{O}/^{13}\text{CO}$  produce un desplazamiento en la frecuencia de absorción de las bandas de vibración del grupo OCO de las especies carbonato adsorbidas diferentes en función del catalizador (Figura 9). Para el catalizador PtTi se observa un desplazamiento en la frecuencia de vibración indicativo del cambio isotópico  $^{12}\text{C} \rightarrow ^{13}\text{C}$  sólo para las bandas relacionadas con los carbonatos (Figura 9a). En el caso del catalizador PtCe se produce un desplazamiento en la frecuencia de absorción de las bandas de vibración del grupo OCO de las especies carbonato y formiato adsorbidas sobre la superficie de los catalizadores indicativo del rápido cambio isotópico  $^{12}\text{C} \rightarrow ^{13}\text{C}$  en dichas especies (Figura 9c).

Por último, en el espectro del catalizador PtCeTi el desplazamiento en la frecuencia de vibración se produce únicamente para las bandas relacionadas con las especies formiato (Figura 9b) lo que es indicativo del intercambio de  $^{12}\text{C}$  por  $^{13}\text{C}$  en dichas especies como consecuencia de su reactividad como intermedios en la reacción a esta temperatura sobre este catalizador.

Del estudio de la evolución de especies superficiales mediante DRIFTS durante el cambio isotópico de  $^{12}\text{CO}$  a  $^{13}\text{CO}$  en la alimentación se comprueba pues, que las especies activas que participan en el mecanismo de la reacción de desplazamiento de gas de agua sobre catalizadores de Pt son diferentes en función del tipo soporte y de la temperatura de reacción. En la Tabla 2 se muestran de forma resumida la variación en la frecuencia de absorción de las especies superficiales carbonilos, formiatos y carbonatos durante el cambio isotópico en función del soporte y la temperatura de reacción. Se observa que todas las especies

superficiales observadas son activas en la reacción excepto los formiatos que son espectadoras en el mecanismo operativo en todos los soportes a baja temperatura aunque se activan a partir de los 573 K para los catalizadores que contienen cerio en la formulación del soporte.

**Tabla 2.** *Tabla resumen de las frecuencias de absorción de las especies superficiales carbonilos, formiatos y carbonatos en la reacción de desplazamiento de gas de agua durante bajo alimentación con  $^{13}\text{CO}$*

Catalizador	Temperatura	*Carbonilo ( $\text{cm}^{-1}$ )	Formiato ( $\text{cm}^{-1}$ )	Carbonato ( $\text{cm}^{-1}$ )
PtTi	473 K	2062 (52)	2879 (-)	1523 (19)
	573 K	2070 (49)	2865 (-)	1510 (19)
PtCeTi	473 K	2052 (54)	2871 (-)	1554 (20)
	573 K	2052 (53)	2861 (16)	1541 (-)
PtCe	473 K	2058 (54)	2852 (-)	1561 (22)
	573 K	2058 (49)	2849 (17)	1559 (27)

\*entre paréntesis el desplazamiento de la banda bajo alimentación con  $^{13}\text{CO}$

## 2.2. Estudio mediante espectrometría de masas de la evolución de productos de reacción durante los cambios isotópicos $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O}$ y $^{12}\text{CO} \rightarrow ^{13}\text{CO}$ en la alimentación

La realización de estudios de cinética transitoria durante cambios isotópicos en la alimentación (Steady-State Isotopic-Transient Kinetics Analysis, SSITKA) se ha utilizado para seguir las vías de reacción en las que se encuentran implicadas los átomos de H y de C (“H-path” y “C-path” respectivamente). Para ello se ha estudiado la evolución temporal de los productos de la reacción de desplazamiento de gas de agua tras un cambio en la composición isotópica de los reactivos  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}$  en la alimentación. Las vías de reacción en las que se encuentran implicadas los átomos de H se han estudiado a partir de la variación en la concentración del hidrógeno contenido en los productos tras el cambio

instantáneo en la alimentación de  $\text{H}_2\text{O}$  por  $\text{D}_2\text{O}$ . Por otro lado, aquellas rutas de reacción en las que se encuentran implicados los átomos de carbono, se han estudiado a partir de la evolución en la concentración del producto  $\text{CO}_2$  tras el cambio instantáneo en la alimentación de  $^{12}\text{CO}$  por  $^{13}\text{CO}$ .

### 2.2.1. Evolución de productos de reacción durante el cambio isotópico $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O}$ en la alimentación: estudio de las vías de reacción implicadas en la producción de $\text{H}_2$

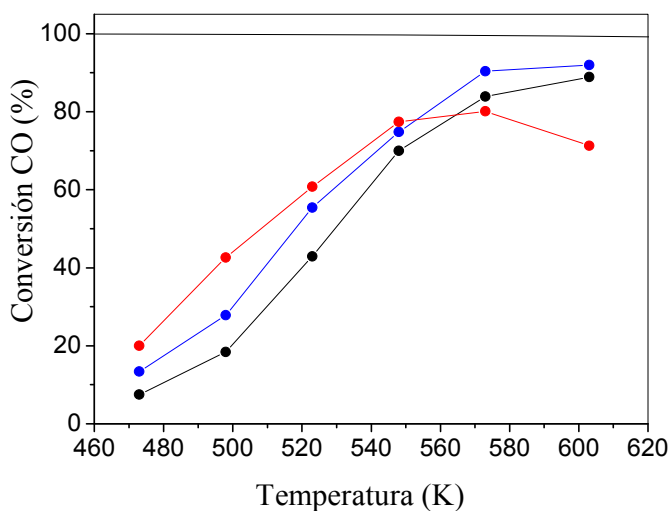
Se han estudiado las vías de reacción en las que se encuentran implicados los átomos de hidrógeno mediante la cuantificación de la respuesta transitoria de la producción de hidrógeno tras el cambio isotópico en la alimentación de  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$  a  $\text{D}_2\text{O}/\text{CO}$ . La reacción se estudió a 473 y 573 K usando mezclas reactivas  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}/\text{Ar}/\text{Kr}$  y  $\text{D}_2\text{O}/\text{CO}/\text{Ar}$  (el Kr se ha utilizado como trazador para conocer el comportamiento hidrodinámico del sistema). Los experimentos se llevaron a cabo de forma que las alimentaciones conteniendo  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{D}_2\text{O}$  se intercambiaron rápidamente durante la reacción mientras que el resto de los parámetros de reacción (concentraciones de reactivos y caudales) se mantuvieron en las mismas condiciones.

Antes de proceder al estudio de la respuesta de los catalizadores ante los cambios isotópicos, se midió la actividad catalítica de las muestras bajo estas nuevas condiciones de reacción que difieren, por la ausencia de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$  en la alimentación, de aquellas realizadas en el capítulo anterior. Los resultados de conversión de CO bajo la alimentación  $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$  usada en estos estudios isotópicos se muestran en la Figura 10.

Comparando estos resultados con los obtenidos con la alimentación que reproduce la composición de la salida del reformado primario de combustible (Capítulo 5, Figura 20), se comprueba que la conversión de CO sobre todos los catalizadores aumenta debido al efecto que tiene sobre el equilibrio la ausencia de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$  en la alimentación. Los resultados de actividad bajo la alimentación  $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$  (Figura 10) muestran, al igual que lo observado con la alimentación que simula la salida del reformador primario de combustible (Capítulo 5, Figura 20), que la actividad encontrada para los distintos catalizadores es diferente en función del soporte utilizado, siendo la muestra PtTi el catalizador más activo por debajo de 548 K, seguido por el catalizador con el soporte CeTi y por último el



catalizador PtCe. De nuevo, para temperaturas de reacción superiores a 548 K el catalizador con el soporte CeTi presenta una mayor estabilidad térmica en comparación con el catalizador PtTi.



**Figura 10.** Conversión de CO en la reacción de desplazamiento de gas de agua bajo las condiciones de reacción usadas en los estudios de cambio isotópico (alimentación:  $H_2O$  29.3%, CO 4.2% y  $N_2$  balance, Presión total = 1atm. GHSV =  $21200 Lh^{-1}Kg_{cat}^{-1}$ ):  
●PtCe, ●PtTi, ●PtCeTi

#### 2.2.1.1. Estudio de las vías de reacción a 473 K

En la Figura 11 se muestra la respuesta transitoria de los productos de reacción que contienen hidrógeno ( $H_2$ , HD y  $D_2$ ) a la temperatura de reacción de 473 K tras el cambio isotópico en la alimentación de  $H_2O/CO$  a  $D_2O/CO$  sobre los catalizadores PtCe, PtTi y PtCeTi. Para todos los catalizadores se observa un retraso entre la curva del trazador Kr y las correspondientes al descenso en la producción de  $H_2$  y la aparición de especies de intercambio parcial HD. El retraso en la desaparición del producto  $H_2$  con respecto al trazador es indicativo de una acumulación de intermedios de reacción precursores de la formación de este producto en la superficie de los catalizadores. La naturaleza de este tipo de intermedios dependerá del tipo de mecanismo que opera en el catalizador,

pudiendo consistir en centros reducidos del soporte (mecanismo redox, [2,28,29]) o en especies formiato formadas por la reacción del CO con los grupos OH del soporte formados por la disociación del agua (mecanismo asociativo, [17,30]. Se realizaron ensayos preliminares sobre catalizadores reducidos de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para estudiar el origen de la aparición de la especie HD durante los experimentos SSITKA. Al realizar el cambio isotópico H<sub>2</sub> → D<sub>2</sub> sobre el catalizador se comprobó mediante espectrometría de masas la aparición de la especie HD. Este resultado indica que cuando el H<sub>2</sub> y el D<sub>2</sub> están presentes en la fase gas, lo que ocurre durante los primeros instantes tras del cambio de alimentación, la especie HD puede formarse mediante la recombinación de la especies H y D en la superficie del metal y/o mediante el intercambio de D con H procedente de los grupos OH del soporte [31]. Por lo tanto, teniendo en cuenta que la señal de HD es el resultado de las diferentes velocidades de la reacciones de WGS y de intercambio H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>/OH, la aparición de esta especie no influye en el cálculo de la cantidad de intermedios que contienen “H”, puesto que ambos efectos sólo pueden alterar la forma de la curva HD pero no el área bajo ésta.

La acumulación de las especies precursoras de hidrógeno en la superficie de los catalizadores se puede calcular, independientemente de su naturaleza, a partir del retraso temporal de la señal de hidrógeno respecto del trazador y de la formación de especies HD, utilizando la ecuación 6.1:

$$N_H (\mu\text{molH} / g_{cat}) = \left( \frac{F_T}{W} \right) \left[ 2 \int_0^{t_f} (y_{H_2} - y_{Kr}) dt + \int_0^{t_f} y_{HD} dt \right] \quad [6.1]$$

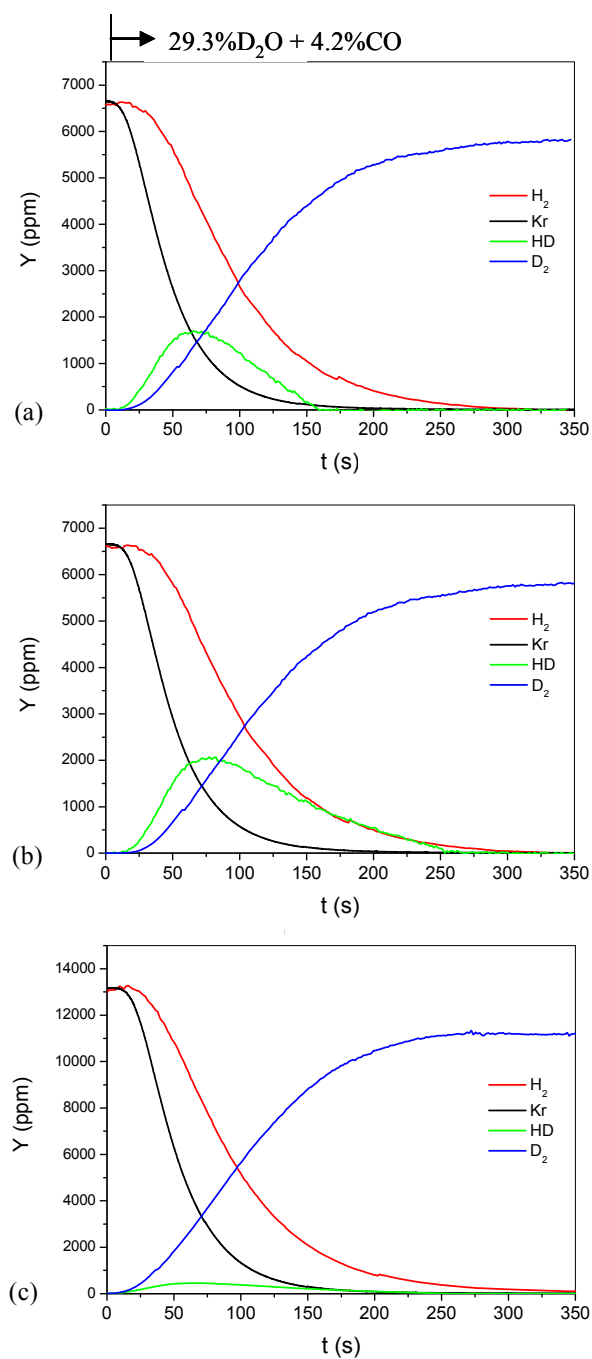
donde:

$y_i$  : fracción molar de la especie i

$F_T$  : caudal molar total (micromol/min)

$W$  : peso del catalizador (g)

$t_f$  : tiempo (min) requerido para alcanzar el nuevo estado estacionario tras el cambio isotópico



**Figura 11.** Evolución temporal de los productos que contienen hidrógeno ( $H_2$ ,  $HD$  y  $D_2$ ) en la reacción a 473 K tras el cambio isotópico  $H_2O/CO/Ar/Kr \rightarrow D_2O/CO/Ar$  sobre los catalizadores PtTi (a), PtCeTi (b) y PtCe (c)

En la Tabla 3 se recogen los valores de concentración de intermedios activos precursores de hidrógeno para los catalizadores PtCe, PtTi y PtCeTi calculados mediante la ecuación 6.1. Con el fin de tener una referencia sobre el grado de recubrimiento de los catalizadores con dichas especies, se ha calculado a partir de los datos de dispersión de Pt sobre las muestras (Capítulo 5, Tabla 9), el recubrimiento de las partículas de Pt con los intermedios activos precursores de hidrógeno ( $N_H/Pt^0$ ).

**Tabla 3.** Concentración de intermedios activos precursores de hidrógeno ( $N_H$ ) y grado de recubrimiento relativo respecto a las partículas metálicas de Pt ( $N_H/Pt^0$ ) a 473 K

Catalizador	$N_H(\mu\text{mol H/g}_{\text{cat}})$	$N_H/Pt^0$
PtTi	92	7.0
PtCeTi	82	6.7
PtCe	92	6.7

Como se observa en la Tabla 3, la concentración de intermedios precursores de hidrógeno es similar para los tres catalizadores estudiados. También para todos ellos se observa que el grado de recubrimiento de estas especies supera el grado de exposición superficial de las fases metálicas de Pt, lo que indica que dichas especies se albergan también en el soporte. Suponiendo que el único intermedio activo con H presente en superficie sea la especie  $-OH/H$ , el valor de concentración obtenido (ver Tabla 3) es muy pequeño si se considera que bajo las condiciones de operación (a 473 K y 29.3% molar de  $H_2O$ ) la superficie del soporte está totalmente hidratada. Este resultado significa que no todos las especies hidroxilo presentes en la superficie del catalizador son activas como intermedios de reacción. Este resultado está de acuerdo con el trabajo de Martin y Duprez [32] quienes encontraron que sólo una fracción de grupos OH poseen la energía suficiente para difundir desde la superficie del soporte a los sitios activos localizados en la partícula del metal y sus proximidades. Para tener una idea relativa del grado de recubrimiento del soporte por los intermedios precursores de hidrógeno, se ha calculado el perímetro de la interfase metal-soporte a partir de la ecuación 6.2 [33,34]:

$$I_0 = \frac{A_m^2 \cdot \beta \cdot \rho}{X_m} \quad [6.2]$$

donde:

$A_m$ : área metálica expuesta

$\beta$ : coeficiente que depende de la forma de la partícula = 33.3 para partículas semiesféricas

$\rho$ : densidad de Pt =  $2.14 \times 10^{-20}$  g/m<sup>3</sup>

$X_m$  carga metálica platino (% en peso) = 0.5

En la Tabla 4 se incluyen los valores del perímetro de la interfase metal-soporte para los catalizadores PtCe, PtTi y PtCeTi calculados mediante la ecuación 6.2. Teniendo en cuenta una separación de 2 Å entre dos grupos OH adyacentes [31], en la Tabla 4 se recogen también los valores estimados de la concentración de grupos OH en la periferia de la interfase metal-soporte. Se observa que para todas las muestras el valor de la concentración de grupos OH en la interfase es superior a la concentración de intermedios activos precursores de hidrógeno (80-90  $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ , Tabla 3). Este resultado indica que la participación del soporte es superior al área generada únicamente por la interfase metal-soporte, es decir, existe una región de soporte alrededor de cada partícula metálica que participa en la adsorción de intermedios activos precursores de hidrógeno, los cuales para reaccionar migran hasta los sitios activos próximos en la interfase metal-soporte.

**Tabla 4.** Valores del perímetro metal-interfase y concentración de grupos OH en dicha periferia para los catalizadores PtTi, PtCe y PtCeTi.

Catalizador	$I_0$ (nm/g <sub>cat</sub> )	OH( $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ )
PtTi	$4.028 \cdot 10^{17}$	3.3
PtCe	$3.816 \cdot 10^{17}$	3.2
PtCeTi	$4.24 \cdot 10^{17}$	3.5

En la Figura 11 también se observa que tras el cambio isotópico en la alimentación, la velocidad de formación de D<sub>2</sub> es inferior a la de producción de H<sub>2</sub> antes del cambio. Este hecho es indicativo de un efecto isotópico que provoca la

variación en la conversión cuando en uno de los reactivos un átomo es sustituido por su isótopo.

La sustitución isotópica del  $\text{H}_2\text{O}$  por  $\text{D}_2\text{O}$  puede modificar la velocidad de una reacción debido a que el cambio en la masa atómica del hidrógeno por deuterio aumenta la energía del enlace D-O en la molécula de agua. Este cambio en la energía del enlace D- que puede dar lugar a un aumento en la energía de activación de la molécula en la reacción y tener, por tanto, influencia en la velocidad de formación de hidrógeno. Se habla de efecto isotópico primario si la sustitución isotópica implica la rotura o formación de un enlace en la etapa limitante de la reacción, produciéndose por tanto un importante cambio en la velocidad. Por otro lado, se habla de efecto isotópico secundario cuando no hay rotura directa del enlace con el átomo isotópico, sino de uno cercano cuya frecuencia vibracional está afectada por la sustitución isotópica, esto provoca menores cambios de velocidad de reacción con respecto al primario. Por este motivo, el estudio del efecto isotópico cinético puede aportar información acerca de los mecanismos de reacción. A partir de los datos de conversión y producción de  $\text{H}_2$  y  $\text{D}_2$  de la Figura 11, se ha cuantificado el efecto isotópico cinético en cada catalizador a partir de la ecuación 6.3:

$$EIC = \frac{k_H}{k_D} \quad [6.3]$$

donde:

$k_H$ : constante de velocidad para la alimentación  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$  asumiendo reacción de primer orden

$k_D$  constante de velocidad para la alimentación  $\text{D}_2\text{O}/\text{CO}$  asumiendo reacción de primer orden

En la Tabla 5 se resumen los valores cuantitativos del efecto isotópico cinético calculados a partir de los valores relativos de las constantes cinéticas (Ec. 6.3) para los catalizadores PtCe, PtTi y PtCeTi tras el cambio isotópico  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O}$  en la alimentación.

Las relaciones de las velocidades de formación de  $\text{H}_2$  y  $\text{D}_2$ , representada por los valores de EIC de la Tabla 5, presentan valores próximos a la unidad sugiriendo, por tanto, que el efecto isotópico observado esté asociado a una

reacción en equilibrio, probablemente asociado al equilibrio de adsorción del agua sobre el soporte [35].

**Tabla 5.** Valores del efecto isotópico cinético a 473 K tras el cambio  $H_2O \rightarrow D_2O$  en la alimentación

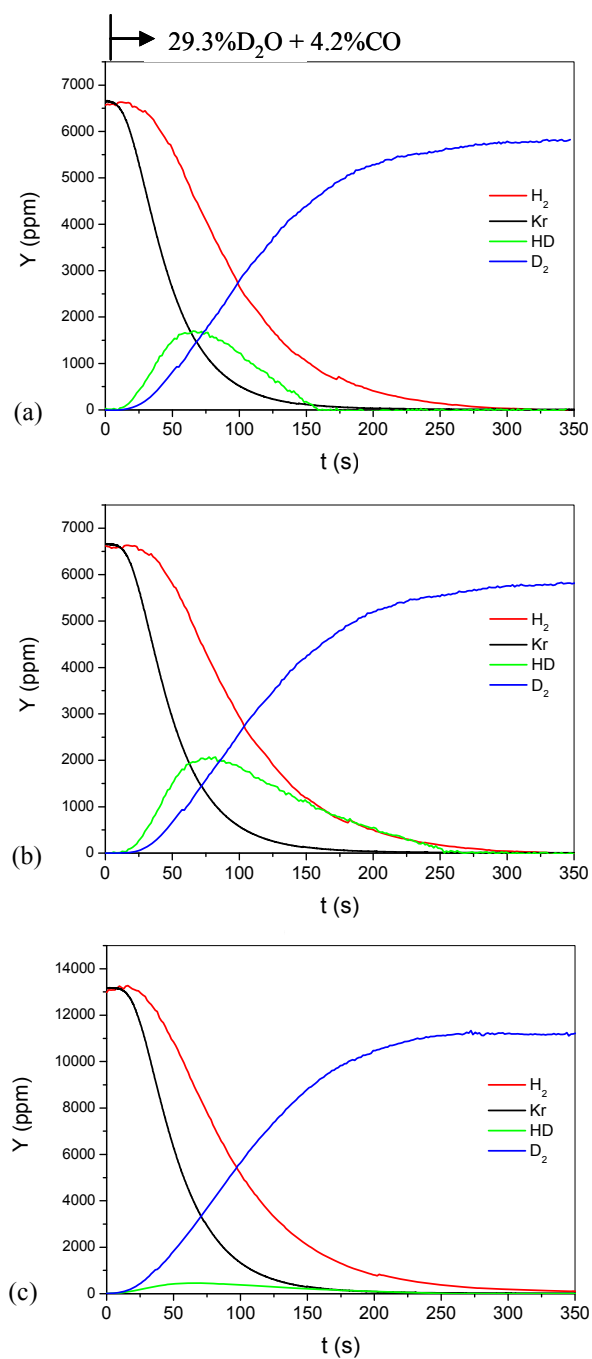
Catalizador	EIC
PtTi	1.59
PtCeTi	1.30
PtCe	1.19

Como se deriva de los valores presentados en la Tabla 5, el efecto isotópico depende del tipo de soporte utilizado, observándose un efecto isotópico decreciente según la secuencia  $Ti > Ce-Ti > Ce$ . Este resultado indica que existe una activación de los enlaces en los que participa el H/D diferente en función del soporte. El mayor efecto isotópico observado para el catalizador soportado en  $TiO_2$  en comparación con el resto de soportes sugiere que este soporte participa en mayor extensión en la ruptura o formación de enlaces en los que participan el H/D: la adsorción disociativa del agua en el soporte (mecanismo redox), la descomposición del formiato (mecanismo asociativo), o la difusión superficial de la especie H (rotura del enlace OH).

#### 2.2.1.2. Estudio de las vías de reacción a 573 K

En la Figura 12 se muestra la respuesta transitoria de los productos de reacción que contienen hidrógeno ( $H_2$ , HD y  $D_2$ ) a la temperatura de reacción de 573 K tras el cambio isotópico en la alimentación de  $H_2O/CO$  a  $D_2O/CO$  para los catalizadores PtTi, PtCeTi y PtCe.

A esta temperatura también se observa un retraso entre la curva del trazador Kr y la correspondiente al descenso en la producción de  $H_2$  y la aparición de especies de intercambio parcial HD, efectos ambos indicativos, como se ha señalado en el apartado anterior, de una acumulación en la superficie de los catalizadores de intermedios de reacción precursores de la formación de este producto.



**Figura 12.** Evolución temporal de los productos contienen hidrógeno ( $H_2$ ,  $HD$  y  $D_2$ ) en la reacción a 573 K tras el cambio isotópico  $H_2O/CO/Ar/Kr \rightarrow D_2O/CO/Ar$  sobre los catalizadores  $PtTi$  (a),  $PtCeTi$  (b) y  $PtCe$  (c)



La acumulación de las especies precursoras de hidrógeno en la superficie de los catalizadores a esta temperatura se ha calculado a partir del retraso temporal de la señal de hidrógeno respecto del trazador y de la formación de especies HD, utilizando la ecuación (6.1). En la Tabla 6 se recogen los valores de concentración de estos intermedios así como el grado de recubrimiento de las partículas de Pt ( $N_H/Pt^0$ ) para estas concentraciones de intermedios.

**Tabla 6.** Concentración de intermedios activos precursoros de hidrógeno ( $N_H$ ) y grado de recubrimiento relativo respecto a las partículas metálicas de Pt ( $N_H/Pt^0$ ) a 573 K

Catalizador	$N_H$ ( $\mu\text{mol H} / \text{g}_{\text{cat}}$ )	$N_H/Pt^0$
PtTi	2647	201
PtCeTi	4437	361
PtCe	3451	249

Como se observa en la Tabla 6, la concentración de intermedios precursoros de hidrógeno en la superficie de los catalizadores depende del soporte utilizado. Para todos ellos se observa que el grado de recubrimiento de estas especies supera notablemente el grado de exposición superficial de la fase metálica de Pt, lo que indica que dichas especies se albergan fundamentalmente en el soporte. De acuerdo a los resultados presentados en la Tabla 6, la capacidad para albergar intermedios precursoros de hidrógeno en la superficie de los soportes aumenta de acuerdo a la secuencia: CeTi > Ce > Ti. Comparando los datos de concentración de intermedios a 473 K (Tabla 3) y 573 K (Tabla 6), se observa un importante incremento en la concentración de intermedios con el aumento de la temperatura, lo que es indicativo del mayor grado de participación relativa del soporte en el mecanismo de reacción adsorbiendo mayor cantidad de intermedios precursoros de hidrógeno con el aumento de la temperatura de reacción.

A esta temperatura también se observa (Figura 12), al igual que lo ocurrido a 473 K, que tras el cambio isotópico en la alimentación la velocidad de formación de  $D_2$  es inferior a la de producción de  $H_2$  antes del cambio. Este hecho, indicativo de un efecto isotópico cinético, muestra que también a 573 K los enlaces en los que participa el H o D están involucrados en la etapa limitante de la velocidad de la reacción de desplazamiento de gas de agua. A partir de los datos de conversión y de producción de  $H_2$  y  $D_2$  tras el cambio isotópico  $H_2O \rightarrow D_2O$ , se ha cuantificado

el efecto isotópico cinético para los catalizadores PtCe, PtTi y PtCeTi (Tabla 7) a partir los valores relativos de las constantes cinéticas de la ecuación 6.3.

**Tabla 7.** Valores del efecto isotópico a 573 K tras el cambio  $H_2O \rightarrow D_2O$  en la alimentación

Catalizador	EIC
PtTi	1.14
PtCeTi	1.14
PtCe	1.17

Las relaciones de las velocidades de formación de  $H_2$  y  $D_2$ , representados por los valores de EIC de la Tabla 7, presentan para los diferentes catalizadores valores similares y ligeramente superiores a la unidad. Se observa que el efecto isotópico a esta temperatura (Tabla 7) es inferior al encontrado a 473 K (Tabla 5) para todos los catalizadores. Este resultado se entiende teniendo en cuenta que al aumentar la temperatura se aporta energía al sistema, lo que disminuye la diferencia en la energía de activación de la reacción entre los isótopos y el valor de EIC es más próximo a 1.

#### 2.2.2. Evolución de productos de reacción durante el cambio isotópico $^{12}CO \rightarrow ^{13}CO$ en la alimentación: estudio de las vías de reacción implicadas en la producción de $CO_2$

Se han estudiado las vías de reacción en las que se encuentran implicados los átomos de carbono mediante la cuantificación de la respuesta transitoria de la producción de  $CO_2$  tras el cambio isotópico en la alimentación de  $H_2O/^{12}CO$  a  $H_2O/^{13}CO$ . La reacción se estudió a 473 y 573 K usando mezclas reactivas  $H_2O/^{12}CO/Ar/He$  y  $H_2O/^{13}CO/Ar$  (el He es utilizado como trazador para conocer el comportamiento fluidodinámico del sistema) de composición molar 29.3/4.2/balance (%) y bajo una velocidad espacial de paso (GHSV) de 21200 l h<sup>-1</sup> Kg<sub>cat</sub><sup>-1</sup>. Los experimentos se llevaron a cabo de forma que las alimentaciones conteniendo  $^{12}CO$  y  $^{13}CO$  se intercambiaron rápidamente durante la reacción mientras que el resto de los parámetros de reacción (concentraciones de reactivos y caudales) se mantuvieron en las mismas condiciones.

#### 2.2.2.1. Estudio de las vías de reacción a 473 K

En la Figura 13 se muestra la respuesta transitoria del producto  $\text{CO}_2$  marcado isotópicamente tras el cambio isotópico en la alimentación de  $\text{H}_2\text{O}/^{12}\text{CO}$  a  $\text{H}_2\text{O}/^{13}\text{CO}$  a la temperatura de reacción de 473 K para los catalizadores PtTi, PtCeTi y PtCe.

Para todos los catalizadores se observa un retraso entre la curva del trazador He y la correspondiente al descenso en la producción de  $^{12}\text{CO}_2$ . Este retraso es indicativo de una acumulación en la superficie de los catalizadores de intermedios de reacción precursores de la formación de este producto. La naturaleza de este tipo de intermedios dependerá del tipo de mecanismo que opera en el catalizador, pudiendo consistir en especies carbonilo sobre las partículas metálicas de Pt que reducen al soporte en la interfase (mecanismo redox) o especies carbonato (mecanismo asociativo) o en especies formiato formadas por la reacción del CO con los grupos OH del soporte formados por la disociación del agua (mecanismo asociativo).

La acumulación de las especies precursoras de  $\text{CO}_2$  en la superficie de los catalizadores se puede calcular, independientemente de su naturaleza y de forma similar a lo realizado en el anterior apartado, a partir del retraso temporal de la señal de  $\text{CO}_2$  respecto del trazador He, utilizando la ecuación 6.4:

$$N_C(\mu\text{molCO}_2 / \text{g}_{\text{cat}}) = \left( \frac{F_T}{W} \right) \left[ \int_0^{t_f} (y_{\text{CO}_2} - y_{\text{He}}) dt \right] \quad [6.4]$$

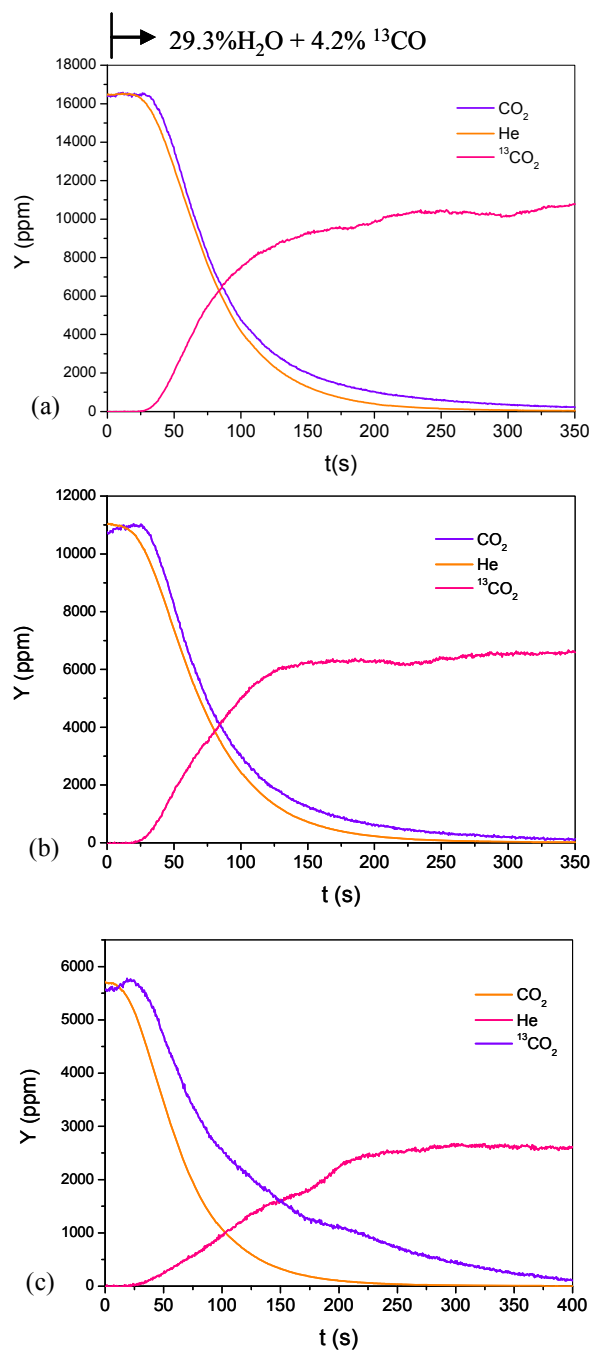
donde:

$y_i$ : fracción molar de la especie i

$F_T$ : caudal molar total (micromol/min)

$W$ : peso del catalizador (g)

$t_f$ : tiempo (min) requerido para alcanzar el nuevo estado estacionario tras el cambio isotópico



**Figura 13.** Evolución temporal del  $\text{CO}_2$  en la reacción a 473 K tras el cambio isotópico  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}/\text{Ar}/\text{He} \rightarrow \text{H}_2\text{O}/^{13}\text{CO}/\text{Ar}$  sobre los catalizadores PtTi (a), PtCeTi (b) y PtCe (c).

En la Tabla 8 se recogen los valores de concentración de intermedios activos precursores de CO<sub>2</sub> para los catalizadores PtCe, PtTi y PtCeTi calculados mediante la ecuación 6.4. Con el fin de tener una referencia sobre el grado de recubrimiento de los catalizadores con dichas especies, se ha calculado a partir de los datos de dispersión de Pt sobre las muestras (Capítulo 5, Tabla 9), el recubrimiento de las partículas de Pt con los intermedios activos precursores de CO<sub>2</sub> ( $N_C/Pt^0$ ).

**Tabla 8.** Concentración de intermedios activos precursores de CO<sub>2</sub> ( $N_C$ ) y grado de recubrimiento relativo respecto a las partículas metálicas de Pt ( $N_C/Pt^0$ ) a 473 K

Catalizador	$N_C(\mu\text{mol CO}_2/\text{g}_{\text{cat}})$	$N_C/Pt^0$
PtTi	56	4.3
PtCeTi	38	3.1
PtCe	65	4.7

Como se observa en la tabla anterior, la concentración de intermedios varía con el tipo de soporte utilizado. Se obtiene mayor número de intermedios precursores en el catalizador soportado en CeO<sub>2</sub>, mientras que el soportado en Ce-TiO<sub>2</sub> presentó el menor número de ellos. A diferencia de lo obtenido en los ensayos de cambio isotópico H<sub>2</sub>O → D<sub>2</sub>O, la cantidad de intermedios precursores de CO<sub>2</sub> adsorbidos sobre la superficie del catalizador es mucho menor que la de los involucrados en la formación de H<sub>2</sub> (Tabla 3). La concentración de especies precursoras de CO<sub>2</sub> supera ligeramente el grado de exposición superficial de la fases metálicas de Pt ( $N_C/Pt^0$  en Tabla 8) lo que indica que dichas especies se albergan en las fases metálicas de Pt y en una pequeña parte de su vecindad con el soporte.

En la Figura 13 se observa que tras el cambio isotópico en la alimentación, la velocidad de formación de <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> es inferior a la de producción de <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> antes del cambio. La sustitución isotópica del <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> por <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> puede modificar la velocidad de una reacción debido a que el cambio en la masa atómica del átomo de C aumenta la energía de los enlaces C-H y C-O en los intermedios de reacción que puede dar lugar y tener, por tanto, influencia en la velocidad de formación de CO<sub>2</sub>. A partir de los datos de conversión y producción de <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> y <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> de la Figura 13, se ha cuantificado el efecto isotópico cinético en cada catalizador a partir de la

ecuación 6.5. Los valores calculados de estos efectos cinéticos se resumen en la Tabla 9.

$$EIC = \frac{k_{12CO}}{k_{13CO}} \quad [6.5]$$

donde:

$k_H$ : constante de velocidad para la alimentación  $H_2O/^{12}CO$  asumiendo reacción de primer orden

$k_D$  constante de velocidad para la alimentación  $H_2O/^{13}CO$  asumiendo reacción de primer orden

**Tabla 9.** Valores del efecto isotópico a 473 K tras el cambio  $^{12}CO \rightarrow ^{13}CO$  en la alimentación

Catalizador	EIC
PtTi	1.5
PtCeTi	1.7
PtCe	2.1

Las relaciones de las velocidades de formación de  $^{12}CO_2$  y  $^{13}CO_2$  representadas por los valores de efecto isotópico de la Tabla 9 presentan, para los diferentes catalizadores, valores superiores a la unidad. Este resultado sugiere la existencia de un efecto isotópico primario asociado al cambio de alimentación  $^{12}CO \rightarrow ^{13}CO$ .

Como se comprueba en la Tabla 9, el efecto isotópico depende del tipo de soporte presente en el catalizador, observándose un efecto isotópico decreciente según la secuencia  $CeO_2 > Ce-TiO_2 > TiO_2$ . Este hecho es indicativo de una participación diferente en la activación de los enlaces en los que está involucrado el átomo de C dependiendo del soporte de los catalizadores.

Teniendo en cuenta que es menos intenso el efecto isotópico cuando el cambio en la masa entre los dos isótopos tan sólo representa un 3.6 % del peso de la molécula (a diferencia del 17 % en el caso del agua deuterada), los valores de EIC (C) encontrados para estos catalizadores (Tabla 9) pueden indicar que la rotura

o formación de enlaces que impliquen al átomo C (C-H o C-O) forman parte de la etapa limitante de la reacción. La no participación de la especie formiato en el mecanismo de reacción (comprobado por los ensayos DRIFT) y el pequeño valor encontrado para EIC(H) a esta temperatura, puede indicar que el EIC(C) observado esté relacionado con la rotura de un enlace C-O del carbonato para formar el producto de reacción CO<sub>2</sub>.

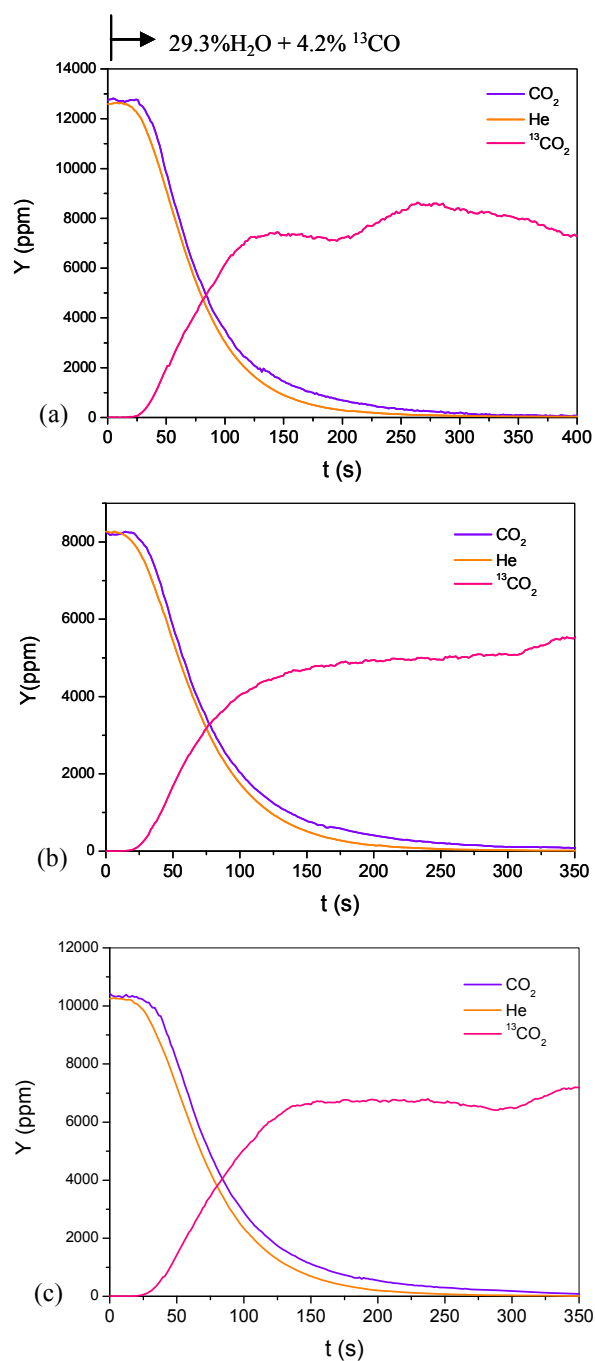
#### 2.2.2.2. Estudio de las vías de reacción a 573 K

En la Figura 14 se muestra la respuesta transitoria del CO<sub>2</sub> sobre los catalizadores PtCe, PtTi y PtCeTi tras el cambio isotópico en la alimentación de H<sub>2</sub>O/<sup>12</sup>CO a H<sub>2</sub>O/<sup>13</sup>CO a la temperatura de reacción de 573 K. En este caso, al igual que lo observado en el ensayo a menor temperatura (Figura 13), también se detecta un retraso entre la curva del trazador He y la correspondiente al descenso en la producción de CO<sub>2</sub>, efecto indicativo de la acumulación en la superficie de los catalizadores de intermedios de reacción precursores de la formación de este producto.

La acumulación de los intermedios precursores de CO<sub>2</sub> en la superficie de los catalizadores se ha calculado a partir del retraso temporal de la señal de CO<sub>2</sub> respecto del trazador utilizando la ecuación 6.4. En la Tabla 10 se recogen los valores calculados de concentración de estos intermedios activos así como el grado de recubrimiento de las partículas de Pt ( $N_C/Pt^0$ ) para estas concentraciones de intermedios activos precursores de CO<sub>2</sub>.

**Tabla 10.** Concentración de intermedios activos precursores de CO<sub>2</sub> ( $N_C$ ) y grado de recubrimiento relativo respecto a las partículas metálicas de Pt ( $N_C/Pt^0$ ) a 573 K

Catalizador	$N_C$ ( $\mu\text{mol CO}_2/\text{g}_{\text{cat}}$ )	$N_C/Pt^0$
PtTi	580	44.2
PtCeTi	211	17.2
PtCe	37	2.7



**Figura 14.** Evolución temporal del CO<sub>2</sub> en la reacción a 573 K tras el cambio isotópico H<sub>2</sub>O/CO/Ar/Kr → H<sub>2</sub>O/<sup>13</sup>CO/Ar sobre los catalizadores PtTi (a), PtCeTi (b) y PtCe (c).



Como se observa en la Tabla 10, la concentración de intermedios precursores de  $\text{CO}_2$  en la superficie de los catalizadores depende del soporte utilizado. Para las muestras conteniendo  $\text{TiO}_2$  en el soporte (PtTi y PtCeTi), se observa que el grado de recubrimiento de estas especies supera notablemente el grado de exposición superficial de la fase metálica de Pt, lo que indica que dichas especies se albergan fundamentalmente en el soporte.

De acuerdo a los resultados presentados en la Tabla 10, la capacidad para albergar intermedios precursores de  $\text{CO}_2$  en la superficie de los soportes desciende de acuerdo a la secuencia:  $\text{TiO}_2 > \text{Ce-TiO}_2 \gg \text{CeO}_2$ . Comparando los datos de concentración de estos intermedios a 473 K (Tabla 8) y 573 K (Tabla 10), se observa un importante incremento en su concentración superficial a 573 K en las muestras que contienen  $\text{TiO}_2$  en el soporte. Este hecho sugiere un mayor grado de participación relativa del soporte en el mecanismo de reacción adsorbiendo mayor cantidad de intermedios precursores de  $\text{CO}_2$  con el aumento de la temperatura de reacción.

En el cambio isotópico a 573 K también se observa (Figura 14) que, al igual que lo ocurrido a 473 K, la velocidad de formación de  $^{13}\text{CO}_2$  es inferior a la de producción de  $^{12}\text{CO}_2$  antes del cambio isotópico. La existencia de efecto isotópico cinético también a la temperatura de 573 K, indica que la energía de los enlaces en los que está involucrado el átomo de C ejerce influencia en la velocidad de formación del  $\text{CO}_2$ . A partir de los datos de conversión y de producción de  $^{12}\text{CO}_2$  y  $^{13}\text{CO}_2$  tras el cambio isotópico se ha cuantificado, mediante la aplicación de la ecuación 6.5, el efecto isotópico cinético para los diferentes catalizadores ensayados. Los valores calculados de estos efectos isotópico cinéticos se resumen en la Tabla 11.

**Tabla 11.** Valores del efecto isotópico cinético a 573 K tras el cambio  $^{12}\text{CO} \rightarrow ^{13}\text{CO}$  en la alimentación

Catalizador	EIC
PtTi	1.6
PtCeTi	1.6
PtCe	1.5

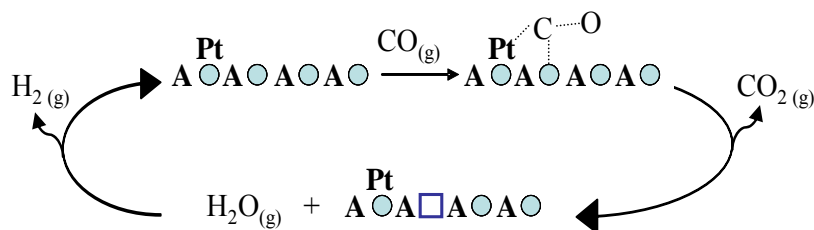
Los valores del efecto cinético presentados en la Tabla 11 muestran que a 573 K también se observa un efecto isotópico con el cambio en la alimentación de  $^{12}\text{CO}$  a  $^{13}\text{CO}$ , presentando los tres catalizadores un efecto isotópico similar, lo que indica la igual participación de los enlaces en los que están involucrado el átomo de C para todos los soportes ensayados a esta temperatura. Respecto de los valores de efecto isotópico obtenidos a 473 K (Tabla 9), se observa un descenso en el efecto isotópico con el aumento de temperatura sobre el catalizador soportado en  $\text{CeO}_2$ , manteniéndose en valores similares para los catalizadores soportados en  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Ce-TiO}_2$ .

### 3. Discusión

La cuantificación y determinación del tipo de intermedios activos en la superficie de los catalizadores realizados mediante SSITKA-MS e in situ-DRIFTS, han permitido comprobar el importante papel que juegan tanto el soporte como la temperatura de reacción sobre el mecanismo operativo en la reacción de desplazamiento de gas de agua sobre los catalizadores basados en Pt.

Así, del estudio de la evolución de especies superficiales mediante DRIFTS tras el cambio isotópico  $^{12}\text{CO} \rightarrow ^{13}\text{CO}$  en la alimentación a 473 K (Figuras 3, 5 y 6) se comprueba que en los tres soportes estudiados se detectan especies superficiales carbonilo (Figura 3) y carbonato (Figura 5) como intermedios activos en todos los catalizadores a esta temperatura. La presencia de especies carbonilo como activas en la reacción puede ser indicativa de la participación del mecanismo redox (Figura 15) ya que de acuerdo a los estudios de bibliografía publicados [36,37] la variación isotópica de los carbonilos en superficie son indicativos de la operación de un mecanismo redox en la reacción.

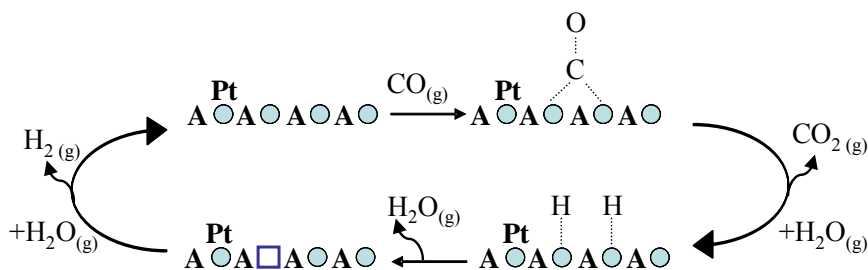
- 1)  $\text{CO} + \text{Pt} \rightarrow \text{CO}_{\text{ads}}\text{-Pt}$
- 2)  $\text{CO}_{\text{ads}}\text{-Pt} + \text{Soporte(ox)} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Soporte(red)} + \text{Pt}$
- 3)  $\text{H}_2\text{O} + \text{Soporte(red)} \rightarrow \text{Soporte(ox)} + \text{H}_2$



**Figura 15.** Esquema del mecanismo redox

Por otra parte, la presencia de especies activas carbonato también indican la posible participación de un mecanismo basado en estas especies en la reacción de desplazamiento de gas de agua sobre los catalizadores estudiados (Figura 16). Estudios previos en literatura [1,7,36,37] apuntan a este intermedio como activo en el mecanismo de la reacción de desplazamiento de gas de agua en aquellos catalizadores que favorecen la oxidación directa del CO en la superficie del soporte.

- 1)  $\text{CO} + \text{Pt} \rightarrow \text{CO}_{\text{ads}}\text{-Pt}$
- 2)  $\text{CO}_{\text{ads}}\text{-Pt} + 2\text{O}_{(\text{s})} \rightarrow \text{CO}_{3(\text{s})} + \text{Pt}$
- 3)  $\text{CO}_{3(\text{s})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{OH}_{(\text{s})} + \text{OH}_{(\text{s})}$
- 4)  $\text{OH}_{(\text{s})} + \text{OH}_{(\text{s})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} + \text{*}_{(\text{s})}$
- 5)  $\text{*}_{(\text{s})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \rightarrow \text{O}_{(\text{s})} + \text{H}_2(\text{g})$



**Figura 16.** Esquema del mecanismo vía carbonatos

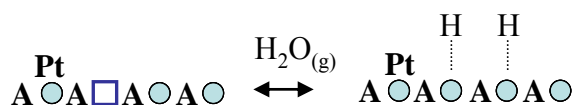
Como se ha comentado anteriormente, los mecanismos activos para la reacción de desplazamiento de gas de agua sobre las tres muestras de catalizador a 473 K son la ruta vía carbonatos y el mecanismo redox. Sin embargo, no es posible cuantificar en qué extensión se da cada uno de los mecanismos, ya que durante los ensayos no se cuantificó la evolución temporal de las especies detectadas por DRIFTS y se comparó con la evolución temporal del producto  $^{13}\text{CO}_2$ . No obstante el análisis de los ensayos de cambios isotópicos  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O}$  y  $^{12}\text{CO} \rightarrow ^{13}\text{CO}$  en términos de concentración de especies precursoras de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$  (Tablas 3 y 8) y de valores de efecto isotópico (Tablas 5 y 9) pueden ayudarnos a conocer de forma cualitativa la participación relativa de ambos mecanismos, redox o carbonato, en los catalizadores a 473 K. El valor de la concentración de especies precursoras de  $\text{CO}_2$  en los catalizadores (Tabla 8) es inferior al de las especies precursoras de  $\text{H}_2$  (Tabla 3) lo que indica el diferente origen de ambos productos. La naturaleza de los intermedios de reacción carbonados, tal y como se comprobó por los ensayos de DRIFTS, son las especies formiato, carbonilo y carbonato. Teniendo en cuenta que las especies formiato ( $-\text{COOH}$ ) sólo podrían justificar una cantidad equivalente a lo calculado para el H-path, la alta concentración de intermedios que contienen H debe provenir además de otra especie, siendo ésta  $-\text{OH}$  y  $-\text{H}$ .

Para el caso de las especies precursoras de  $\text{CO}_2$ , su concentración es para todas las muestras estudiadas (Tabla 8), ligeramente superior al grado de exposición superficial de las fases metálicas de Pt lo que indica que dichas especies se albergan en las fases metálicas de Pt y en sus proximidades. Por esta razón parece claro que la contribución relativa del mecanismo redox es dominante sobre la vía de carbonatos en la actividad de los catalizadores a esta temperatura, ya que la formación de especies carbonato requiere de una mayor participación de la superficie del soporte [38]. No obstante y a pesar de que el mecanismo redox es la vía dominante sobre todos los catalizadores a esta temperatura, sí que existe una mayor participación de esta vía en el catalizador soportado en Ce- $\text{TiO}_2$  como indica el menor valor de recubrimiento de las especies de Pt con especies precursoras de  $\text{CO}_2$  ( $\text{N}_\text{C}/\text{Pt}^0$  en Tabla 8), significativo de una menor participación del soporte.

El estudio de la evolución de especies superficiales mediante DRIFTS durante el cambio isotópico  $^{12}\text{CO} \rightarrow ^{13}\text{CO}$  en la alimentación a 573 K (Figuras 7-9) indica un cambio en el mecanismo por el que transcurre la reacción respecto del que opera a 473 K en las muestras que contienen Ce en el soporte (PtCe y PtCeTi).

Así, para el catalizador soportado en  $\text{CeO}_2$  la especie formiato que no es activa a baja temperatura (Figura 4c) se hace activa a 573 K (Figura 8c). La activación de la vía formiatos con el aumento de temperatura se observa también en la muestra soportada sobre  $\text{Ce-TiO}_2$  (Figura 8b). Para esta muestra también se constata la pérdida de actividad de las especies carbonato en el mecanismo de reacción con el aumento de temperatura (Figura 9b). En el caso del catalizador soportado en  $\text{TiO}_2$  las especies activas detectadas a 573 K, carbonilos y carbonatos (Figuras 7b y 9b), no se diferencian de las detectadas previamente a la temperatura de 473 K (Figuras 3b y 5b). No obstante, con el aumento de la temperatura a 573 K, sí que se observa para esta muestra una mayor contribución relativa en el mecanismo de la vía de carbonatos respecto a la vía redox como indica el mayor grado de recubrimiento de las especies de Pt de las especies precursoras de  $\text{CO}_2$  ( $N_{\text{C}}/\text{Pt}^0 \gg 1$ , Tabla 10) significativo de la mayor participación del soporte  $\text{TiO}_2$  en el mecanismo de reacción a esta temperatura.

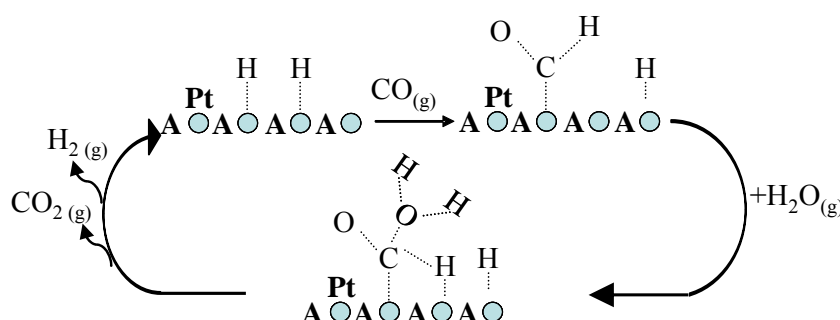
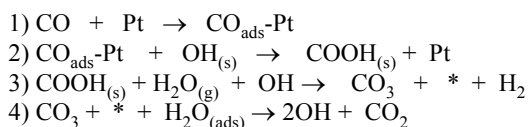
La aparición de especies activas formiato a 573 K sobre los catalizadores conteniendo cerio en el soporte (PtCe y PtCeTi) cuando se utiliza la alimentación marcada isotópicamente, indica la participación de dichas especies en el mecanismo de la reacción de desplazamiento de gas de agua. Numerosos estudios mecanísticos en bibliografía han descrito este intermedio activo formado a partir de la reacción de especies carbonilo adsorbidas sobre el Pt, con especies OH procedentes de la disociación del agua en el soporte. Tal y como se indicó en el capítulo de introducción, la generación de las especies activas  $-\text{OH}$  por adsorción disociativa del agua se ve favorecido cuando el soporte presenta vacantes de oxígeno tras el proceso de reducción (Figura 17):



**Figura 17.** Esquema de mecanismo de formación de especies  $-\text{OH}$  sobre soporte reducible

Con el formiato como especie activa, se proponen dos posibles mecanismos en función de si la ruta de descomposición del formiato es a través de un carbonato o por descomposición directa desde el soporte. En la Figura 18 se

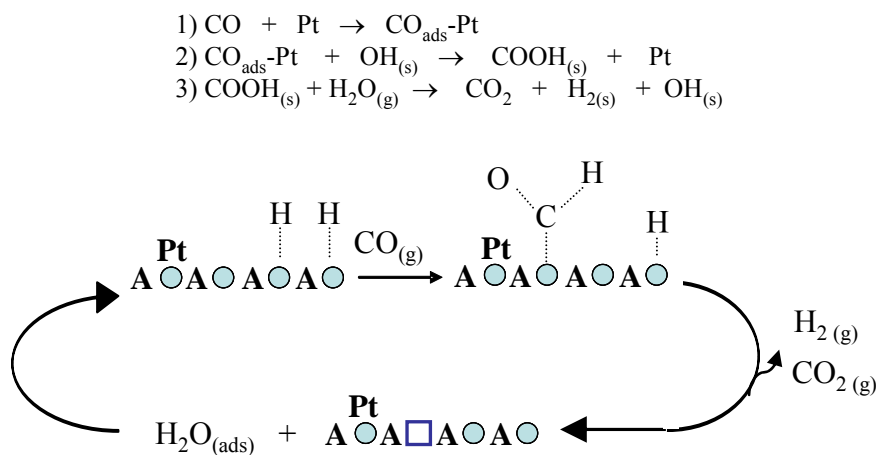
muestra un esquema del mecanismo asociativo vía formiatos con descomposición a través de carbonato [1,30,39].



**Figura 18.** *Mecanismo asociativo vía formiato con descomposición a través de carbonato*

Este tipo de mecanismo puede ser el activo en el caso del catalizador PtCe debido a que se ha podido comprobar por los espectros DRIFT que tanto carbonatos como formiatos son intermediarios activos sobre este catalizador.

Sin embargo, en el catalizador PtCeTi se comprobó mediante DRIFT que solamente son activos las especies formiatos, lo que indica que el mecanismo activo en este caso es el asociativo vía formiato mediante descomposición directa. La Figura 19 muestra el esquema de este mecanismo, vía formiato mediante descomposición directa desde el soporte:



**Figura 19.** Esquema del mecanismo asociativo vía formiato

El análisis de los ensayos de cambios isotópicos  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O}$  y  $^{12}\text{CO} \rightarrow ^{13}\text{CO}$  en términos de concentración de especies precursoras de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$  (Tablas 6 y 10) y de valores de efecto isotópico (Tablas 7 y 11) pueden ayudarnos a conocer de forma cualitativa la participación relativa de los mecanismos, redox, formiato o carbonato, en la reacción a 573 K sobre los catalizadores PtCe y PtCeTi. Comparando los datos de concentración de intermedios precursores de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$  a 473 K (Tablas 3 y 8) y 573 K (Tablas 6 y 10), se observa un importante incremento en la concentración superficial de estos intermedios a 573 K en la muestra PtCeTi y solo en los precursores de  $\text{H}_2$  para la muestra PtCe. Este aumento es indicativo del mayor grado de participación relativa del soporte en el mecanismo de reacción con el aumento de la temperatura, adsorbiendo mayor cantidad de intermedios precursores de  $\text{H}_2$  (caso PtCe) o de precursores de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$  (caso PtCeTi). Para la muestra PtCeTi, la concentración de las especies precursoras de  $\text{CO}_2$  y especialmente de las de  $\text{H}_2$ , son notablemente superiores al grado de exposición superficial de las fases metálicas de Pt lo que indica que dichas especies se albergan fundamentalmente en el soporte. Por esta razón parece claro que la contribución relativa del mecanismo de formiatos es dominante sobre la vía de redox en la actividad del catalizador PtCeTi a esta temperatura. Para el caso de la muestra PtCe, es más complicado determinar la ruta dominante debido a que en

este caso los cuatro mecanismos posibles son activos. Sin embargo, el hecho que sólo la concentración de especies precursoras de  $H_2$  supera el grado de exposición superficial parece indicar que el mecanismo via formiatos, tanto por vía carbonato como por descomposición directa, aparece dominante sobre las vías redox y carbonato.

En los datos de actividad (Figura 10), el catalizador soportado en  $TiO_2$  (PtTi) presenta desactivación por encima de 548 K. Esta desactivación indica que a partir de esa temperatura se producen cambios en la estructura del catalizador capaces de provocar una disminución en la actividad del sistema. La cuantificación y determinación del tipo de intermedios activos en la superficie de este catalizador con el aumento de la temperatura de reacción mediante DRIFTS durante el cambio isotópico  $^{12}CO \rightarrow ^{13}CO$  no indica, como se ha discutido anteriormente, cambios significativos en el mecanismo operativo, basado en las vías redox y carbonatos, sobre este catalizador con el incremento en la temperatura de operación. No obstante, con el aumento de la temperatura, sí que se observa para esta muestra una mayor contribución relativa en el mecanismo de la vía de carbonatos respecto a la vía redox y un ligero aumento del valor del efecto isotópico (Tabla 11). De acuerdo a la evolución estructural de este catalizador tras tracción descrita en los Capítulos 4 y 5, la desactivación de este catalizador no se debe a la sinterización de las partículas metálicas sino a una sobre reducción del soporte  $TiO_2$ . Teniendo en cuenta este hecho, la menor reactividad encontrada con el aumento de temperatura se puede asociar a los cambios electrónicos en las partículas metálicas de Pt derivados de la reducción irreversible del soporte, lo que podría provocar cambios electrónicos en las fases de Pt responsables de la menor capacidad para la activación de los enlaces en los que está involucrado el átomo de C. Por otro lado, la reducción irreversible de la titania que está en contacto con el Pt podría provocar cambios estructurales en el catalizador responsables de la pérdida de actividad, y del aumento del valor EIC (C). Los autores Farrauto [42] y Burch [43] proponen que la sobre-reducción del soporte puede provocar un fortalecimiento del enlace del carbonato, aumentando su estabilidad frente a su descomposición a  $CO_2$  e induciendo un “auto-envenenamiento” por uno de los intermedios de reacción [40,41]. Se ha comprobado además que la desactivación del catalizador aumenta al aumentar la temperatura, en paralelo con la reducción de la titania superficial, hasta 603 K (ver Figura 10). Tanto la disminución de la reactividad del carbonato como



los posibles cambios electrónicos sobre el Pt, ambos causados por la sobre-reducción del soporte  $\text{TiO}_2$ , explicarían pues la menor actividad de este catalizador con el aumento de temperatura.

Es importante destacar que los catalizadores soportados en  $\text{CeO}_2$  o  $\text{Ti-CeO}_2$  no presentan desactivación aparente con el aumento de la temperatura de reacción debido a que, como se comprobó en el capítulo 3, estos soportes presentan una mayor resistencia a la sobre-reducción bajo condiciones de reacción. El estudio de la evolución de especies superficiales mediante DRIFTS durante el cambio isotópico  $^{12}\text{CO} \rightarrow ^{13}\text{CO}$  indica un cambio en el mecanismo por el que transcurre la reacción sobre estos catalizadores con el aumento en la temperatura de reacción. Como consecuencia de la mayor resistencia a la sobre-reducción del soporte a elevada temperatura, la contribución relativa de las vías asociadas al soporte, mecanismo de carbonatos y/o formiatos, se hacen dominantes sobre la vía de redox operativa a baja temperatura y explica la mejor estabilidad a alta temperatura de estos catalizadores respecto del catalizador soportado en  $\text{TiO}_2$ . Siguiendo esta línea argumental, cualquiera que sea el mecanismo que opera en los sistemas estudiados, es claro que la reducibilidad de la superficie del catalizador es importante en la generación de grupos  $-\text{OH}$  durante su activación (para el mecanismo asociativo) y/o para la generación de centros reducidos que serán reoxidados de nuevo por el agua (mecanismo redox y carbonatos).

## 4. Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos en los estudios de cinética transitoria durante cambios isotópicos en la alimentación seguidos por espectrometría de masas (SSITKA-MS) y los estudios de especies adsorbidas en superficie durante reacción mediante espectroscopía de reflectancia difusa infrarroja por transformada de Fourier (in situ-DRIFTS) obtenidos en el presente Capítulo se han extraído las siguientes conclusiones:

1. Tanto el soporte como la temperatura de reacción juegan un papel fundamental sobre el mecanismo operativo en la reacción de desplazamiento de gas de agua sobre los catalizadores basados en Pt.

2. Del estudio de la evolución de especies superficiales mediante DRIFTS durante el cambio isotópico en la alimentación se comprueba que en los tres soportes estudiados se detectan las especies superficiales carbonilo y carbonato como intermedios activos en todos los catalizadores a 473 K. Aunque el mecanismo redox es la vía dominante sobre todos los catalizadores a esta temperatura, existe una mayor participación de esta vía respecto a la de carbonatos en el catalizador soportado en Ce-TiO<sub>2</sub>.

3. El estudio de la evolución de las especies superficiales mediante DRIFTS durante el cambio isotópico a 573 K indica un cambio en el mecanismo por el que transcurre la reacción respecto del que opera a 473 K en las muestras que contienen Ce en el soporte. En el caso del catalizador soportado en TiO<sub>2</sub>, sin embargo, las especies activas detectadas, carbonilos y carbonatos, no se diferencian de las detectadas previamente a la temperatura de 473 K. Se comprueba que en el catalizador PtCe se detectan especies superficiales carbonilo, formiato y carbonato como intermedios activos a 573 K. La contribución relativa del mecanismo de formiatos es dominante sobre la vía de redox en la actividad del catalizador PtCeTi a 573 K. Para el caso del catalizador PtCe, el mecanismo formiatos aparece dominante sobre las vías redox y carbonato.

4. En el catalizador PtTi se observa con el aumento de la temperatura una mayor contribución relativa del mecanismo de la vía de carbonatos respecto a la vía redox y un ligero aumento del valor del efecto isotópico que indica la mayor dificultad para la activación del enlace en el cual esté implicado el átomo de C-. Este hecho se asocia a la menor reactividad de los carbonatos con la temperatura y/o a los cambios electrónicos en las partículas metálicas de Pt derivados de la reducción irreversible del soporte que explicarían la menor actividad de este catalizador con el aumento de temperatura.

5. Los catalizadores soportados en CeO<sub>2</sub> o Ti-CeO<sub>2</sub> no presentan desactivación aparente con el aumento de la temperatura de reacción debido a que estos soportes presentan una mayor resistencia a la sobre-reducción bajo condiciones de reacción. Como consecuencia de ello, la contribución relativa de la vía formiato asociada al soporte se hacen dominante sobre la vía de redox operativa

### Influencia del soporte sobre las vías de reacción

a baja temperatura y explica la mejor estabilidad a alta temperatura de estos catalizadores respecto del catalizador soportado en  $\text{TiO}_2$ .

## 5. Bibliografía

1. Azzam, K. G., Babich, I. V., Seshan, K., and Lefferts, L. Bifunctional catalysts for single-stage water-gas shift reaction in fuel cell applications. Part 1. Effect of the support on the reaction sequence. *Journal of Catalysis* **251** (2007) 153-162.
2. Hilaire, S., Wang, X., Luo, T., Gorte, R. J., and Wagner, J. A comparative study of water-gas-shift reaction over ceria supported metallic catalysts. *Applied Catalysis A-General* **215**[1-2] (2001) 271-278.
3. Zafiridis, G. S. and Gorte, R. J. Evidence for Low-Temperature Oxygen Migration from Ceria to Rh. *Journal of Catalysis* **139**[2] (1993) 561-567.
4. Gorte, R. J. and Zhao, S. Studies of the water-gas-shift reaction with ceria-supported precious metals. *Catalysis Today* **104**[1] (2005) 18-24.
5. Wang, X. and Gorte, R. J. The effect of Fe and other promoters on the activity of Pd/ceria for the water-gas shift reaction. *Applied Catalysis A-General* **247**[1] (2003) 157-162.
6. Jacobs, G., Patterson, P. M., Graham, U. M., Crawford, A. C., Dozier, A., and Davis, B. H. Catalytic links among the water-gas shift, water-assisted formic acid decomposition, and methanol steam reforming reactions over Pt-promoted thorium. *Journal of Catalysis* **235**[1] (2005) 79-91.
7. Jacobs, G., Chenu, E., Patterson, P. M., Williams, L., Sparks, D., Thomas, G., and Davis, B. H. Water-gas shift: comparative screening of metal promoters for metal/ceria systems and role of the metal. *Applied Catalysis A-General* **258**[2] (2004) 203-214.
8. Jacobs, G., Graham, U. M., Chenu, E., Patterson, P. M., Dozier, A., and Davis, B. H. Low-temperature water-gas shift: impact of Pt promoter loading on the partial reduction of ceria and consequences for catalyst design. *Journal of Catalysis* **229**[2] (2005) 499-512.
9. Goguet, A., Shekhtman, S. O., Burch, R., Hardacre, C., Meunier, E., and Yablonsky, G. S. Pulse-response TAP studies of the reverse water-gas

- shift reaction over a Pt/CeO<sub>2</sub> catalyst. *Journal of Catalysis* **237**[1] (2006) 102-110.
10. Chenu, E., Jacobs, G., Crawford, A. C., Keogh, R. A., Patterson, P. M., Sparks, D. E., and Davis, B. H. Water-gas shift: an examination of Pt promoted MgO and tetragonal and monoclinic ZrO<sub>2</sub> by in situ drifts. *Applied Catalysis B-Environmental* **59**[1-2] (2005) 45-56.
  11. Meunier, F. C., Reid, D., Goguet, A., Shekhtman, S., Hardacre, C., Burch, R., Deng, W., and Flytzani-Stephanopoulos, M. Quantitative analysis of the reactivity of formate species seen by DRIFTS over a Au/Ce(La)O<sub>2</sub> water-gas shift catalyst: First unambiguous evidence of the minority role of formates as reaction intermediates. *Journal of Catalysis* **247**[2] (2007) 277-287.
  12. Tibiletti, D., Meunier, F. C., Goguet, A., Reid, D., Burch, R., Boaro, M., Vicario, M., and Trovarelli, A. An investigation of possible mechanisms of the water-gas shift reaction over a ZrO<sub>2</sub>-supported Pt catalyst. *Journal of Catalysis* **244**[2] (2006) 183-191.
  13. Meunier, F. C., Goguet, A., Hardacre, C., Burch, R., and Thompsett, D. Quantitative DRIFTS investigation of possible reaction mechanisms for the water-gas shift reaction on high-activity Pt- and Au-based catalysts. *Journal of Catalysis* **252** (2007) 18-22.
  14. Liu, P. and Rodriguez, J. A. Water-gas-shift reaction on metal nanoparticles and surfaces. *Journal of Chemical Physics* **126**[16] (2007).
  15. Azzam, K. G., Babich, I. V., Seshan, K., and Lefferts, L. A bifunctional catalyst for the single-stage water-gas shift reaction in fuel cell applications. Part 2. Roles of the support and promoter on catalyst activity and stability. *Journal of Catalysis* **251** (2007) 163-171.
  16. Shido, T. and Iwasawa, Y. Regulation of Reaction Intermediate by Reactant in the Water Gas Shift Reaction on CeO<sub>2</sub>, in Relation to Reactant-Promoted Mechanism. *Journal of Catalysis* **136**[2] (1992) 493-503.
  17. Shido, T. and Iwasawa, Y. Reactant-Promoted Reaction-Mechanism for Water Gas Shift Reaction on Rh-Doped CeO<sub>2</sub>. *Journal of Catalysis* **141**[1] (1993) 71-81.

18. Busca, G., Lamotte, J., Lavalley, J. C., and lorenzelli, V. FT-IR study of the adsorption and transformation of formaldehyde on oxide surfaces. *Journal of the American Chemical Society* **109**[17] (1987) 5197-5202.
19. Binet, C., Daturi, M., and Lavalley, J. C. IR study of polycrystalline ceria properties in oxidised and reduced states. *Catalysis Today* **50**[2] (1999) 207-225.
20. Bazin, P., Saur, O., Lavalley, J. C., Daturi, M., and Blanchard, G. FT-IR study of CO adsorption on Pt/CeO<sub>2</sub>: characterisation and structural rearrangement of small Pt particles. *Physical Chemistry Chemical Physics* **7**[1] (2005) 187-194.
21. Iida, H. and Igarashi, A. Difference in the reaction behavior between Pt-Re/TiO<sub>2</sub> (Rutile) and Pt-Re/ZrO<sub>2</sub> catalysts for low-temperature water gas shift reactions. *Applied Catalysis A-General* **303**[1] (2006) 48-55.
22. Li, C., Sakata, Y., Arai, T., Domen, K., Maruya, K. I., and Onoshi, T. Adsorption of Carbon-Monoxide and Carbon-Dioxide on Cerium Oxide Studied by Fourier-Transform Infrared-Spectroscopy .2. Formation of Formate Species on Partially Reduced CeO<sub>2</sub> at Room-Temperature. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I* **85** (1989) 1451-1461.
23. Li, C., Sakata, Y., Arai, T., Domen, K., Maruya, K., and Onishi, T. Carbon-Monoxide and Carbon-Dioxide Adsorption on Cerium Oxide Studied by Fourier-Transform Infrared-Spectroscopy .1. Formation of Carbonate Species on Dehydroxylated CeO<sub>2</sub> at Room-Temperature. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I* **85** (1989) 929-943.
24. Liao, L. F., Wu, W. C., Chen, C. Y., and Lin, J. L. Photooxidation of formic acid vs formate and ethanol vs ethoxy on TiO<sub>2</sub> and effect of adsorbed water on the rates of formate and formic acid photooxidation. *Journal of Physical Chemistry B* **105**[32] (2001) 7678-7685.
25. Liao, L. F., Lien, C. F., Shieh, D. L., Chen, M. T., and Lin, J. L. FTIR study of adsorption and photoassisted oxygen isotopic exchange of carbon monoxide, carbon dioxide, carbonate, and formate on TiO<sub>2</sub>. *Journal of Physical Chemistry B* **106**[43] (2002) 11240-11245.
26. Panagiotopoulou, P., Christodoulakis, A., Kondarides, D. I., and Boghosian, S. Particle size effects n the reducibility of titanium dioxide and its relation

- to the water-gas shift activity of Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts. *Journal of Catalysis* **240**[2] (2006) 114-125.
27. Iida, H. and Igarashi, A. Characterization of a Pt/TiO<sub>2</sub> (rutile) catalyst for water gas shift reaction at low-temperature. *Applied Catalysis A-General* **298** (2006) 152-160.
28. Bunluesin, T., Gorte, R. J., and Graham, G. W. Studies of the water-gas-shift reaction on ceria-supported Pt, Pd, and Rh: implications for oxygen-storage properties. *Applied Catalysis B-Environmental* **15**[1-2] (1998) 107-114.
29. Li, K., Fu, Q., and Flytzani-Slephanopoulos, M. Low-temperature water-gas shift reaction over Cu- and Ni-loaded cerium oxide catalysts. *Applied Catalysis B-Environmental* **27**[3] (2000) 179-191.
30. Jacobs, G., Williams, L., Graham, U., Sparks, D., and Davis, B. H. Low-temperature water-gas shift: In-situ DRIFTS - Reaction study of a Pt/CeO<sub>2</sub> catalyst for fuel cell reformer applications. *Journal of Physical Chemistry B* **107**[38] (2003) 10398-10404.
31. Olympiou, G. G., Kalamaras, C. M., Zeinalipour-Yazdi, C. D., and Efstathiou, A. M. Mechanistic aspects of the water-gas shift reaction on alumina-supported noble metal catalysts: In situ DRIFTS and SSITKA-mass spectrometry studies. *Catalysis Today* **127** (2007) 304-318.
32. Martin, D. and Duprez, D. Mobility of surface species on oxides. 1. isotopic exchange of <sup>18</sup>O<sub>2</sub> with <sup>16</sup>O of SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MgO, CeO<sub>2</sub>, and CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. activation by noble metals. correlation with oxide basicity. *Journal of Physical Chemistry* **100**[22] (1996) 9429-9438.
33. Duprez, D., Pereira, P., Miloudi, A., and Maurel, R. Steam Dealkylation of Aromatic-Hydrocarbons .2. Role of the Support and Kinetic Pathway of Oxygenated Species in Toluene Steam Dealkylation Over Group-VIII Metal-Catalysts. *Journal of Catalysis* **75**[1] (1982) 151-163.
34. Martin, D. and Duprez, D. Mobility of surface species on oxides .2. Isotopic exchange of D<sub>2</sub> with H of SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MgO, and CeO<sub>2</sub>: Activation by rhodium and effect of chlorine. *Journal of Physical Chemistry B* **101**[22] (1997) 4428-4436.
35. Ozaki, A. Isotopic studies on Heterogeneous Catalysis. *Kondasaha Ltd, Academic Press* (1977) Tokyo.

36. Jacobs, G., Williams, L., Graham, U., Thomas, G. A., Sparks, D. E., and Davis, B. H. Low temperature water-gas shift: in situ DRIFTS-reaction study of ceria surface area on the evolution of formates on Pt/CeO<sub>2</sub> fuel processing catalysts for fuel cell applications. *Applied Catalysis A-General* **252**[1] (2003) 107-118.
37. Jacobs, G., Patterson, P. A., Graham, U. M., Sparks, D. E., and Davis, B. H. Low temperature water-gas shift: kinetic isotope effect observed for decomposition of surface formates for Pt/ceria catalysts. *Applied Catalysis A-General* **269**[1-2] (2004) 63-73.
38. Jacobs, G., Ricote, S., and Davis, B. H. Low temperature water-gas shift: Type and loading of metal impacts decomposition and hydrogen exchange rates of pseudo-stabilized formate over metal/ceria catalysts. *Applied Catalysis A-General* **302**[1] (2006) 14-21.
39. Shido, T. and Iwasawa, Y. Reactant-Promoted Reaction-Mechanism for Water Gas Shift Reaction on Rh-Doped CeO<sub>2</sub>. *Journal of Catalysis* **141**[1] (1993) 71-81.
40. Goguet, A., Meunier, F. C., Tibiletti, D., Breen, J. P., and Burch, R. Spectrokinetic investigation of reverse water-gas-shift reaction intermediates over a Pt/CeO<sub>2</sub> catalyst. *Journal of Physical Chemistry B* **108**[52] (2004) 20240-20246.
41. Liu, X. S., Ruettinger, W., Xu, X. M., and Farrauto, R. Deactivation of Pt/CeO<sub>2</sub> water-gas shift catalysts due to shutdown/startup modes for fuel cell applications. *Applied Catalysis B-Environmental* **56**[1-2] (2005) 69-75.





## Conclusiones

En la presente Tesis Doctoral se ha estudiado el efecto del método de preparación de catalizadores basados en Pt y la influencia del tipo de soporte ( $\text{CeO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ ), sobre la actividad en la reacción de gas de agua. Mediante una cuidadosa caracterización estructural y morfológica de soportes y catalizadores (frescos, reducidos, en reacción y usados) se ha podido establecer una relación entre estructura y actividad de dichos sistemas para la reacción de desplazamiento de gas de agua. Por otro lado, mediante los estudios mecanísticos, se ha podido determinar cuales son las reacciones que tiene lugar en la superficie del catalizador. De esta manera, ha sido posible conocer en función del tipo de soporte utilizado las principales vías de reacción y los procesos de desactivación que operan en los catalizadores estudiados.

A partir de los resultados obtenidos, se extraen las siguientes conclusiones:

### **1 Influencia del método de preparación en la estructura y actividad de catalizadores de Pt soportados sobre $\text{TiO}_2$**

1.1. El método de incorporación de la fase activa Pt influye notablemente en las características estructurales de las especies de Pt depositadas sobre el soporte  $\text{TiO}_2$ . En los ensayos en la reacción de desplazamiento de gas de agua se encontraron diferencias importantes en el nivel de conversión de CO alcanzado sobre los catalizadores en función del método utilizado en la preparación de los catalizadores.

1.2. Los datos de actividad por centro metálico de Pt muestran que comparativamente los catalizadores preparados por impregnación e intercambio iónico presentan mayor actividad por centro de Pt que los preparados por precipitación-depósito químico o físico, estando la actividad en ambos casos directamente relacionada con el grado de dispersión metálica alcanzada en los catalizadores.

1.3. En los catalizadores preparados por depósito químico o físico su menor actividad por centro activo está relacionada con la menor reducibilidad observada en el soporte asociada con estos procesos de preparación.

1.4. Todos los catalizadores, excepto la muestra preparada por precipitación-depósito químico, presentaron baja estabilidad en reacción a temperaturas superiores a 550 K debido a la interacción de las partículas de Pt con la superficie parcialmente reducida del  $\text{TiO}_2$ .

## **2. Influencia del soporte en las propiedades estructurales de los catalizadores de Pt**

2.1. El tipo de soporte influye notablemente en la actividad de los catalizadores de platino aplicados a la reacción de gas de agua, encontrándose un orden de actividad creciente según la secuencia:  $\text{CeO}_2 < \text{TiO}_2 < \text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ . La actividad de los catalizadores estudiados no depende de la dispersión de Pt, sino fundamentalmente de las características del soporte en el que está depositado. La actividad catalítica depende fuertemente del grado de reducibilidad superficial de los soportes que depende a su vez, de la naturaleza de las interacciones Pt-soporte desarrolladas.

2.3. En el catalizador soportado en  $\text{CeO}_2$  se observó una fuerte interacción de las especies de platino con el soporte  $\text{CeO}_2$  que dificulta la reducibilidad de la fase metálica lo que influye negativamente en su actividad.

2.4. El catalizador soportado en  $\text{TiO}_2$  presenta mejoras en actividad comparando con la muestra soportada en  $\text{CeO}_2$  como consecuencia de su mejor reducibilidad superficial de la fase metálica y el soporte. Sin embargo este catalizador presenta baja estabilidad a elevada temperatura de reacción debido a la interacción de las partículas de Pt con la superficie parcialmente reducida del  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_x$ ).

2.5. El catalizador soportado en  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  presenta especies superficiales Ce-O-Ti y una interacción preferencial del Pt con las especies de Ce dispersas sobre la superficie de titania que mejoran la dispersión del Pt y reducen la

reducción del soporte a elevada temperatura. Ambos efectos contribuyen a la mejora de actividad y estabilidad encontrada para este catalizador en la reacción de desplazamiento de gas de agua. En este capítulo se trató de dilucidar el efecto de diferentes soportes ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  y sus mezclas) en la estructura, morfología, propiedades químicas de catalizadores basados en Pt y su influencia en la actividad en la reacción de desplazamiento de gas de agua. Este objetivo global se ha planteado mediante el desarrollo de los objetivos técnicos y científicos parciales siguientes:

### **3. Estudio de la influencia del soporte sobre las vías de reacción por las que transcurre la reacción de desplazamiento de gas de agua sobre catalizadores de Pt**

3.1. Tanto el soporte como la temperatura de reacción juegan un papel fundamental sobre el mecanismo operativo en la reacción de desplazamiento de gas de agua sobre los catalizadores basados en Pt.

3.2. Del estudio de la evolución de especies superficiales mediante DRIFTS durante el cambio isotópico en la alimentación se comprueba que en los tres soportes estudiados se detectan las especies superficiales carbonilo y carbonato como intermedios activos en todos los catalizadores a 473 K. Aunque el mecanismo redox es la vía dominante sobre todos los catalizadores a esta temperatura, existe una mayor participación de esta vía respecto a la de carbonatos en el catalizador soportado en Ce- $\text{TiO}_2$ .

3.3. El estudio de la evolución de las especies superficiales mediante DRIFTS durante el cambio isotópico a 573 K indica un cambio en el mecanismo por el que transcurre la reacción respecto del que opera a 473 K en las muestras que contienen Ce en el soporte. En el caso del catalizador soportado en  $\text{TiO}_2$ , sin embargo, las especies activas detectadas, carbonilos y carbonatos, no se diferencian de las detectadas previamente a la temperatura de 473 K. Se comprueba que en el catalizador PtCe se detectan especies superficiales carbonilo, formiato y carbonato como intermedios activos a 573 K. La contribución relativa del mecanismo de formiatos es dominante sobre la vía de redox en la actividad del catalizador PtCeTi

a 573 K. Para el caso del catalizador PtCe, el mecanismo formiatos aparece dominante sobre las vías redox y carbonato.

3.4. En el catalizador PtTi se observa con el aumento de la temperatura una mayor contribución relativa del mecanismo de la vía de carbonatos respecto a la vía redox y un ligero aumento del valor del efecto isotópico que indica la mayor dificultad para la activación del enlace en el cual esté implicado el átomo de C-. Este hecho se asocia a la menor reactividad de los carbonatos con la temperatura y/o a los cambios electrónicos en las partículas metálicas de Pt derivados de la reducción irreversible del soporte que explicarían la menor actividad de este catalizador con el aumento de temperatura.

3.5. Los catalizadores soportados en CeO<sub>2</sub> o Ti-CeO<sub>2</sub> no presentan desactivación aparente con el aumento de la temperatura de reacción debido a que estos soportes presentan una mayor resistencia a la sobre-reducción bajo condiciones de reacción. Como consecuencia de ello, la contribución relativa de la vía formiato asociada al soporte se hacen dominante sobre la vía de redox operativa a baja temperatura y explica la mejor estabilidad a alta temperatura de estos catalizadores respecto del catalizador soportado en TiO<sub>2</sub>.



## Apéndice



***Performance enhancement in the water-gas shift reaction of platinum deposited over a cerium-modified TiO<sub>2</sub> support***

**I.D. González, R.M. Navarro, M. C. Álvarez-Galván, F. Rosa, J.L.G. Fierro**

**Revista:** Catalysis Communications 9 (2008)1759-1765

**Abstract**

A novel catalyst consisting of platinum deposited over a cerium modified titania substrate has been studied. Pt supported on Ce-modified TiO<sub>2</sub> catalyst shows better thermal stability respect to bare TiO<sub>2</sub> support and higher WGS activity than those corresponding to individual titania and ceria supports, indicating a cooperative effect between Pt and the Ce-modified TiO<sub>2</sub> support. The enhancement of activity observed with the Pt/Ce-TiO<sub>2</sub> catalyst was related with the better surface reducibility of support respect to those observed on bare TiO<sub>2</sub> as consequence of the cerium-mediated modification of platinum-support interaction achieved on the Ce-TiO<sub>2</sub> support.

***Low temperature water gas shift reaction over platinum supported on CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>***

**I. D. González, R. M. Navarro, W. Wen, J. Rodríguez, Neb  
Marinckovic, F. Rosa, J.L.G. Fierro**

**Revista:** Aceptada por Catalysis Today

**Abstract**

WGS reaction has been investigated on catalysts based on platinum supported over CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>. Physicochemical characterization of catalysts showed differences in Pt-support interactions and in metal dispersion and distribution. XPS, TPR and XANES analyses performed on calcined and reduced catalysts revealed a close contact between platinum and cerium atoms that led to higher concentration of platinum on the surface on these supports with respect to that measured on TiO<sub>2</sub> substrate. Platinum dispersion increases in the order: CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> > CeO<sub>2</sub> > TiO<sub>2</sub>. The differences in metal-support interactions modify the reducibility of both Pt and supports. The differences in platinum distribution and support reducibility leads to significant differences in WGS activity. Pt supported on CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> shows better thermal stability and activity than those corresponding to individual ceria and titania supports. Activity measurements coupled with the physicochemical characterization of catalysts point out that reducibility of support play an essential role in the catalytic behaviour of these supported Pt catalysts.